

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
RADIOFIZIKOS KATEDRA

Maksimas Anbinderis

MULTIFEROINIŲ KOMPOZITŲ DIELEKTRINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos
Studijų programa

Studentas

Maksimas Anbinderis

Darbo vadovas

prof. Robertas Grigalaitis

Recenzentas

doc. Tomas Šalkus

Katedros vedėjas

prof. Jūras Banys

Vilnius 2016

Turinys

Įvadas	3
Darbo tikslai.....	4
Multiferoinių kompozitų dielektrinės savybės	5
Dielektrinė skvarba ir dielektrinis spektras.....	5
Dielektrinės skvarbos dispersijos mechanizmai.....	5
Feritai.....	7
Nikelio ir nikelio cinko feritai.....	8
Bario titano oksidai.....	8
Multiferoiniai kompozitai.....	10
Nikelio feritų, nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų kompozitai.....	11
Tiriamieji bandiniai ir jų gamyba	16
Nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų bei nikelio feritų ir bario titano oksidų su stibio priemaišomis bandinių gamyba.....	16
Dielektrinių tyrimų matavimo aparatūra ir metodai	18
Dielektrinių tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	21
Nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų kompozitų tyrimai.....	21
Bario titano oksidų su stibio priemaišomis ir nikelio feritų kompozitų tyrimai.....	30
Išvados	40
Literatūros sąrašas	41
Santrauka (Summary) anglų kalba	44
Bibliografinis aprašas	47
Anotacija	47

Įvadas

Multifunkcionalumas yra svarbi taikomoji savybė šiuolaikinėje elektronikoje. Medžiagu, kurios gali pasižymėti multifunkcionalumu, tyrimai tapo labai perspektyvūs pastaruoju dešimtmečiu.

Multiferoiniai kompozitai – tai medžiagos, kurios pasižymi feroelektrinėmis ir feromagnetinėmis savybėmis. Tokios medžiagos susilaukė ypatingo dėmesio dėl galimybės derinti jų fero savybes keičiant struktūrą. Šitos medžiagos yra ne tik labai įdomios moksliniu atžvilgiu, bet ir yra potencialios technologiniuose taikymuose, kadangi jos gali būti naudojamos kuriant antenas, radarus, jutiklius, naujus atminties įrenginius ir kitus elektroninės industrijos įrenginius. Šiuo metu yra publikuojama daug straipsnių, kuriuose yra analizuojami multiferoinių medžiagų teoriniai, eksperimentiniai ir taikymo aspektai.

Mokslininkai bando sujungti feroelektrinę ir feromagnetinę struktūras vienoje medžiagoje, tam, kad gauti palankias magnetinių ir dielektrinių savybių kombinacijas, tačiau kol kas tokios medžiagos yra retai aptinkamos. Tam, kad praplėsti multiferoinių kompozitų panaudojimą ir tobulinti jų magnetines bei dielektrines savybes, reikalingi vis išsamesni tokių medžiagų fizikinių savybių tyrimai, kurie leistų nustatyti jų fizikinius mechanizmus elektromagnetiniame lauke.

Multiferoinių kompozitų tyrimai yra svarbus žingsnis link naujų „išmaniųjų“ medžiagų vystymosi. Kompozitinių medžiagų makroskopinės savybės priklauso nuo sudedamųjų dalių ir jų kiekio. Tinkamų medžiagų kombinacijos gali pasižymėti labai pranašiomis charakteristikomis. Taip pat, galima kontroliuoti kompozitų savybes keičiant jų struktūrą.

Norint sėkmingai pagaminti multistruktūrinį kompozitą, reikia naudoti tam tikras struktūras, kurios gali būti suderintos. Iš ankstesnių tyrimų yra žinoma, kad derinant špinelio struktūros feritus ir perovskito struktūros oksidus galima gauti pakankamai homogenines struktūras. Nikelio feritas ir nikelio cinko feritas pasižymi geromis feromagnetinėmis savybėmis. Bario titano oksidai yra plačiai naudojamos medžiagos, kurios pasižymi feroelektrinėmis savybėmis. Buvo pastebėta, kad įterpiant skirtingus jonus į bario titano oksidus galima gauti palankesnę feroelektrinę struktūrą ir pagerinti jų dielektrines savybes. Šitų medžiagų kompozitai gali pasižymėti taikymams tinkamomis magneto–dielektrinėmis savybėmis.

Šiuo metu yra gana sunku iš anksto prognozuoti multiferoinių kompozitų savybes, todėl dažniausiai kompozitinių medžiagų savybių tendencijos yra nustatomos tiriant jau pagamintus bandinius. Dielektrinė spektroskopija yra pakankamai informatyvi ir veiksminga tam, kad įvertinti medžiagos panaudojimą plačiame dažnių diapazone bei ištirti medžiagos makroskopines savybes.

Dielektriniuose tyrimuose didelę praktinę vertę turi radijo dažnių ir mikrobangų diapazonai, kadangi jie yra potencialus elektronikos taikymuose.

Šio darbo tikslai yra:

1. Išmatuoti ir išanalizuoti nikelio feritų ir bario titano oksidų su stibio priemaišomis kompozitų dielektrinės skvarbos spektrus ir dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo temperatūros dažnių diapazone nuo 1 kHz iki 1 GHz.
2. Išmatuoti ir išanalizuoti nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų kompozitų dielektrinės skvarbos spektrus ir dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo temperatūros dažnių diapazone nuo 1 kHz iki 1 GHz.
3. Apskaičiuoti ir išanalizuoti nikelio feritų ir bario titano oksidų su stibio priemaišomis kompozitų laidumo ir elektrinio modulio priklausomybes nuo dažnio skirtingose temperatūrose bei nustatyti jų dielektrinių savybių kitimo priklausomybę nuo stibio koncentracijos.
4. Apskaičiuoti ir išanalizuoti nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų kompozitų laidumo ir elektrinio modulio priklausomybes nuo dažnio skirtingose temperatūrose bei nustatyti jų dielektrinių savybių kitimo priklausomybę nuo nikelio ir cinko feritų santykio.

Multiferoinių kompozitų dielektrinės savybės

Dielektrinė skvarba ir dielektrinis spektras.

Yra žinoma, kad, kai elektrinio lauko kitimo greitis toks, kad tam tikra poliarizacijos rūšis nespėja nusistovėti, pasireiškia dielektriniai nuostoliai, o dielektrinė skvarba tampa kompleksinė:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1.1.)$$

Kompleksinė dielektrinė skvarba tai fizikinis dydis, kuris charakterizuoja izoliuojančios (dielektrinės) medžiagos savybes. Jos realioji dalis (ε') parodo, kiek kartų skiriasi elektrinės sąveikos jėga t.y. elektrinis laukas tarp dviejų krūvių medžiagoje ir vakuume. Ją lemia skirtingi poliarizacijos reiškiniai. Menamoji kompleksinės dielektrinės skvarbos dalis (ε'') parodo kintančio elektrinio lauko energijos nuostolius.

Poliarizacija – reiškinys, susietas su ribotais krūvių poslinkiais medžiagoje ir elektrinių dipolių sukiniais veikiant išoriniam elektriniam laukui arba veikiant kitoms išoriniams jėgoms bei spontaniškai.

Dielektrinė skvarba priklauso nuo dažnio. Dielektrinės skvarbos spektras – kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio.

Dielektrinės skvarbos spektrai teikia informaciją apie poliarizacijos rūšis medžiagoje, jų mikroskopinius mechanizmus, dielektrinius elektromagnetinių bangų nuostolius, dielektrinės dispersijos dažnius ir jos indėlį į statinę dielektrinę skvarbą, fazinių virsmų tvarkos parametro dinamiką ir jų rūšis [1].

Dielektrinė skvarba gali būti apibudinama kaip medžiagos reakcijos į kintamą elektrinį lauką matas. Ši reakcija yra dielektrinės skvarbos spektro dispersijos sritys, kurios gali būti rezonansinės arba relaksacinės. Būdingi rezonansinės dielektrinės dispersijos dažniai yra 10^{10} – 10^{12} Hz, o relaksacinės dispersijos dažniai atitinka radijo ir mikrobanginį diapazoną 10^4 – 10^{11} Hz. Domenų dinamikos sąlygotos dispersijos yra 10^{-2} – 10^6 Hz dažnių diapazone.

Dielektrinės skvarbos dispersijos mechanizmai.

Poliarizacija priklauso nuo laiko kintamajame elektriniame lauke ir sukelia dielektrinės skvarbos dispersiją bei nuostolius. Plačiame dažnių diapazone yra keletas dielektrinės skvarbos dispersijos sričių, kurios atitinka įvairias poliarizacijos rūšis. Tos dispersijos sritys sudaro dielektrinės skvarbos spektrą [1].

Dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo dažnio aprašo Kramerso ir Kroningo sąryšiai:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega') \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.2.)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty)] \frac{\omega}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega', \quad (1.3.)$$

kur:

ω – elektrinio lauko dažnis;

$\varepsilon(\infty)$ – aukštadažnė dielektrinė skvarba;

ω' – integravimo kintamasis.

Keramikos medžiagose dielektrinė skvarba yra sudaryta iš elektroninės, joninės, dipolinės ir erdvinio krūvio poliarizacijų įnašų, kurie nulemia dielektrinės skvarbos mažėjimą didėjant elektrinio lauko dažniui [2].

Poliarizacijos rūšys:

- Elektroninė poliarizacija yra poliarizacija dėl elektronų poslinkių atomuose atžvilgiu atomo brandulio t.y. atomo elektronų išsidėstymo deformacija. Poliarizacijos sumažėjimą lemia rezonansas, kuris vyksta, kai išorinio elektrinio lauko dažnis sutampa su elektrono virpėjimo dažniu [3].
- Joninė poliarizacija yra poliarizacija dėl elektrinių krūvi turinčių jonų poslinkių atžvilgiu kitų jonų, kas lemia kristalinės gardelės deformaciją [3].
- Dipolinė poliarizacija sumažėja kai elektrinio dipolio sukimasis nespėja sekti elektrinio lauko pokyčius aukštuose dažniuose, kas nulemia dielektrinės skvarbos sumažėjimą [2].
- Erdvinio krūvio poliarizacija atsiranda nehomogeniškose medžiagose. Erdvėje pasiskirstę nekompensuoti elektriniai krūviai (vieno poliškumo) sudaro aplink save elektrinį lauką, todėl erdvinio krūvio vietose elektrinis laukas yra nehomogeninis [3]. Erdvinių krūvių pasiskirstymas lemia erdvinių krūvininkų sluoksnio atsiradimą, kuris stiprina lokalinį (vidinį) elektrinį lauką (priešingos krypties išoriniam elektriniam laukui). Erdvinio krūvio poliarizacija taip pat yra vadinama Maksvelo–Vagnerio poliarizacija arba sandūros poliarizacija. Pagal Maksvelo–Vagnerio teoriją, heterogeninės medžiagos bendra dielektrinė sandūra yra sudaryta iš dviejų struktūrų su skirtinga dielektrinė skvarba ir skirtingu laidumu. Pirma struktūra susideda iš medžiagos grūdų su didesniu laidumu, o kita struktūra – iš grūdų, kuriu laidumas yra mažesnis. Kai tokia medžiaga yra veikiamą išoriniu elektriniu lauku yra stebima tendencija krūviui kauptis sandūros ribose, kas lemia sandūros (dviejų struktūrų sandūros riboje) poliarizacijos atsiradimą. Tokia poliarizacija visada yra lydima dideliais dielektriniais nuostoliais. Be to, struktūros su dideliu laidumu gali lemti poliarizacijos dispersijos pasislinkimą link aukštesnių dažnių [3, 4]. Taip pat domenų sienelių judėjimas radijo dažnių diapazone sukelia relaksacinę dielektrinę dispersiją [1].

Kompleksinės dielektrinės skvarbos sumažėjimas didėjant dažniui yra natūralus reiškinys, nes bet kokios poliarizacijos, pasižymi atsilikimu nuo veikiančio lauko aukštesniuose dažniuose [4].

Menamos dielektrinės skvarbos dispersijos reiškinys gali būti siejamas su nuostoliais grūdų sandūrose arba/ir elektrodo efektu [2]. Kiekvienas poliarizacijos mechanizmas, sukuriantis menamos dielektrinės skvarbos piką, prisideda prie statinės dielektrinės skvarbos t.y. padidina ją [1].

Kaip jau buvo minima, menamoji kompleksinės dielektrinės skvarbos dalis apibūdina elektromagnetinio lauko energijos nuostolius, todėl radijo ir mikrobanginio diapazono elektromagnetinės bangos yra stipriai absorbuojamos.

Feritai.

Feritai tai nelaidūs magnetinės geležies oksidai. Jie yra sudaryti iš geležies (Fe), deguonies (O) ir vieno ar daugiau metalo jonų, tokių kaip baris, cinkas, nikelis, kobaltas, stroncis.

Feritai pasižymi išskirtinėmis feromagnetinėmis savybėmis t.y. didelis įmagnetėjimas ir aukšta Kiuri temperatūra bei puslaidininkinėmis ir dielektrinėmis savybėmis, dėl kurių jie yra plačiai naudojami kaip magnetinės medžiagos radioelektronikoje.

Feritai priklauso feromagnetinių puslaidininkių kategorijai su elektroniniu ir skyliniu laidumu [5].

Feritų cheminė formulė $MO \cdot Fe_2O_3$, kur M tai metalo jonas.

Pagal savo struktūrą feritai yra skirstomi į špinelio struktūros feritus, granato struktūros feritus, ortoferitus ir heksaferitus.

Priklausomai nuo komponentų skaičiaus įeinančių į ferito sudėtį, jie yra skirstomi į paprastus feritus (pavyzdžiui, nikelio feritas) ir mišriuosius feritus (pavyzdžiui, nikelio cinko feritas) [5].

Ferituose, krūvių nešėjai (elektronai) yra sudaromi dėka elektronų šuolių, vykstančių subgardelėse: pavyzdžiui, $Co^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Co^{3+} + Fe^{2+}$, kas lemia aktyvacijos energijos padidėjimą paramagnetinėje struktūroje [4].

Feritų poliarizacijos mechanizmas yra panašus į laidumo procesą. Esant elektronų šuoliams tarp Fe^{2+} ir Fe^{3+} , atsiranda lokalus elektronų poslinkis, kuriuo kryptis sutampa su veikiančio elektrinio lauko kryptimi ir šitie elektronai nustato papildomą poliarizaciją. Poliarizacija mažėja didėjant dažniui ir pasiekia pastovią vertę dėl to, kad virš tam tikro išorinio elektrinio lauko dažnio, elektronų šuoliai tarp Fe^{2+} ir Fe^{3+} nespėja paskui kintantį lauką.

Didelės dielektrinės skvarbos vertės žemuose dažniuose (1 kHz) gali būti dėl tokių priežasčių, kaip Fe^{2+} jonai, deguonies vakansijų sandūros dislokacijos, grūdų defektai, dėl nuolatinio dipolio egzistavimo, dėl laukų asimetrijos, kuriais yra veikiami deguonies ir metalo jonai. Tai gali atsirasti esant deguonies jonams, kurie turi B tipo arba A tipo kaimynus, arba esant A-tipo jonui, kuris iškraipo jį apsupantį deguonies tetraedrą [4].

Nikelio ir nikelio cinko feritai.

Tarp feromagnetinių medžiagų, nikelio feritas ir nikelio cinko feritas yra gerai žinomos minkštos magnetinės medžiagos, kurios pasižymi nedideliu koerciniu lauku ir vidutiniu įmagnetėjimu [6].

Koercinis laukas tai priešingos krypties laukas (atžvilgiu išorinio magnetinio lauko), kurį reikia suteikti feromagnetikui, norint jį išmagnetinti [7].

Nikelio ferito cheminė formulė yra: NiFe_2O_4 (NF).

Cinko ferito cheminė formulė yra: ZnFe_2O_4 (ZF).

Nikelio cinko ferito cheminė formulė yra: $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(x-1)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x =$ nuo 0 iki 1) (NZF).

Nikelio ir cinko feritų kristalinės gardelės struktūra yra špinelio formos.

Nikelio feritas ir cinko feritas pasižymi didele varža, kas padeda sumažinti nuotėkio srovę panaudojant juos kompozitinėse medžiagose [8].

Bario titano oksidai.

Bario titano oksidas susilaukė didelio dėmesio dėl savo puikių fizikinių savybių ir plataus pritaikymo. Jis pasižymi didele dielektrine skvarba bei mažais dielektriniais nuostoliais ir gali būti panaudojamas kaip komponentinė medžiaga keramikoje, taip pat bario titano oksido milteliai gali būti naudojami kaip užpildas didelio koercinio lauko kompozituose [2].

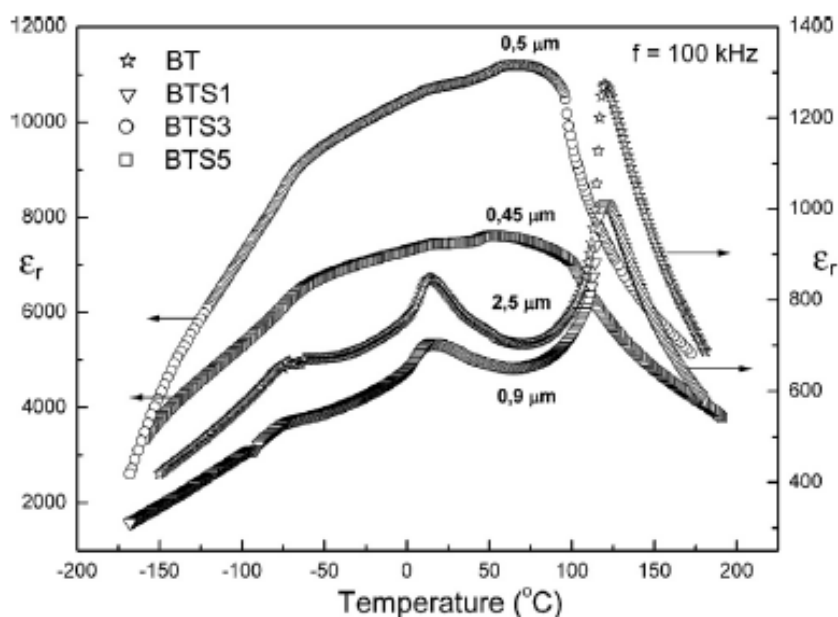
Bario titano oksidas turi perovskitinę struktūrą. Tokia struktūra pasižymi tuo, kad ji gali priimti skirtingų dydžio jonus į savo kristalinę gardelę.

Grynas bario titano oksidas yra elektriškai nelaidus kambario temperatūroje.

Įterpiant skirtingus jonus į bario titano oksido struktūrą, galima gauti geresnes elektrines savybes. Ankstesni tyrimai ([9]) parodė, kad įterpiami jonai gali paslinkti bario titano oksido virsmo temperatūras ir išplėsti dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros kreives. Be to, jonų įterpimas gali pakeisti bario titano oksido laidumo savybes į puslaidininkines. Buvo pastebėta (2 pav.), kad Sb slopina grūdų augimą ir padėda suformuoti vienaarūšę mikrostruktūrą priemaišiniuose keramikose, lyginant su grynu bario titano oksidu. Taigi, priemašiniai jonai sumažina grūdus ir dėl to pakinta simetrija.

BaTiO_3 (BT) – bario titano oksidas.

BTS – bario titano oksidas su stibio priemaišomis (BTS1 – 0.1 mol% Sb, BTS3 – 0.3 mol% Sb, BTS5 – 0.5 mol% Sb).

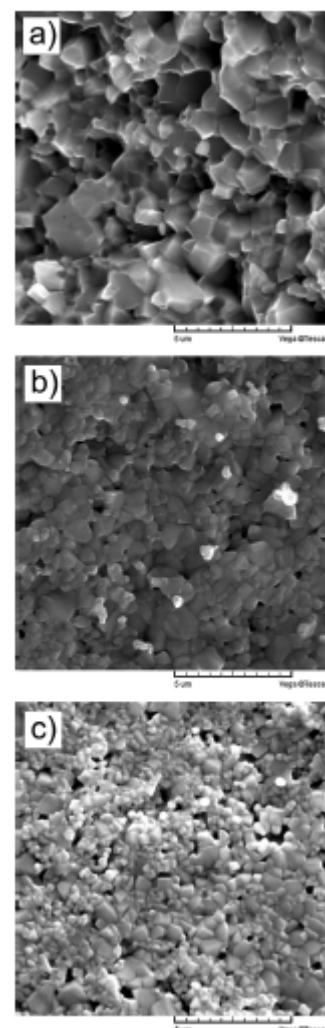


1 pav. BT ir BTS dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė [9].

1 pav. parodyta dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė diapazone nuo -175 iki 175 °C dažnyje 100 kHz. Galima pamatyti tris feroelektrinės medžiagos fazinius virsmus bandiniuose BT ir BTS1 (1 – kubinis – tetragoninis, 2 – tetragoninis – ortorombinis ir 3 – ortorombinis – romboedrinis). Tyrimuose ([9]) buvo pastebėta, kad bandiniuose BTS3 ir BTS5 faziniai virsmai žemesnėse temperatūrose nėra stebimi. Kreivės pobūdis bei kreivės pikai pasikeičia, didėjant stibio koncentracijai. 1 ir 2 virsmai pasislenka į žemesnes temperatūras.

BTS1 bandinio dielektrinė skvarba mažai skiriasi nuo BT. Tačiau, bandinys BTS3 pasižymi didžiausia dielektrine skvarba. Tolimesnis stibio koncentracijos didėjimas iki 0.5% (bandinys BTS5) sumažina dielektrinę skvarbą. Dielektrinės skvarbos padidėjimas gali būti dėl mažesnių grūdų, tačiau pasiekus tam tikrą kritinį grūdų dydį – dielektrinė skvarba vėl sumažėja. Iš ankstesnių tyrimų ([9]), buvo pastebėta, kad kai stibio koncentracija yra lygi 0.3% – stibis pasiskirsta grūduose, o kai koncentracija yra 0.5% – stibis gali patekti ne tik į grūdus, bet ir tarp jų. Tai gali nulemti dielektrinės skvarbos sumažėjimą. Iš tokių rezultatų seka, kad priemaišų koncentracija bario titano oksiduose turi didelę įtaką medžiagos dielektrinei skvarbai.

Yra gerai žinoma, kad keraminės medžiagos yra elektriškai nevienalytės t.y. grūdai yra labiau elektriškai laidūs, o tarpgrūdinės ribos yra mažiau elektriškai laidžios. Buvo nustatyta, kad pagrindinę įtaką BTS keramikos laidumui turi tarpgrūdinis efektas. BTS1 bandinyje laidumo



2 pav. Nuotraukos, padarytos SEM mikroskopu: a) BTS1, b) BTS3, c) BTS5 [9].

procesai, pagrinde, vyksta dėl elektronų, o BTS3 ir BTS5 bandiniuose – labai tikėtina, kad dėl deguonies, titano ir bario vakansijų [9].

Aukštesnėse temperatūrose BT yra paraelektrinis (kubinė struktūra), toliau temperatūrai mažėjant, įvyksta fazinis virsmas (403 K) ir struktūra tampa feroelektrine (tetragonine), toliau – ortorombine (278 K) ir romboedrine (183 K) [10, 6, 11]. Kompozituose, kai sumažėja grūdų dydžiai, šitie virsmai yra labiau išplitę. Eksperimentiškai ir teoriškai buvo patvirtinta, kad grūdų sumažėjimas įtakoja fazinių virsmų stabilumą t.y. fazinių virsmų temperatūros pasislenka [6].

Multiferoiniai kompozitai.

Kompozitas, tai terminas, kuris yra naudojamas, kai dvi (arba daugiau) medžiagos yra sumaišomos tarpusavyje. Tokiu būdu galima gauti naują, unikalią medžiagą, turinčią tiek sumaišytų medžiagų savybių, tiek ir naujų, kurių pirminėse medžiagose nėra stebima.

Keraminiai kompozitai, kurie priklauso feroikų šeimai ir pasižymi bent dvejomis feroinėmis savybėmis (pavyzdžiui, feroelektriėmis, feromagnetinėmis arba feroelastinėmis) vadinami multiferoikais. Jie yra sudaryti iš feroelektrinių ir feromagnetinių struktūrų (fazių). Tokios medžiagos susilaukė ypatingo dėmesio, dėl galimybės derinti medžiagos dielektrines ir magnetines savybes keičiant jų sudėtį. Šitos medžiagos gali būti pritaikytos mikrobanginiuose komunikacijos technologijose ir, dėka savo multifunkcionalumo, gali sumažinti elektroninius prietaisus [12, 13].

Multiferoikų savybės priklauso nuo feromagnetinių ir feroelektrinių struktūrų kiekio, tipo ir tūrio santykio. Gaunamos medžiagų savybės gali būti skirtingų struktūrų sandūros vidurkis, superpozicija arba sudėtingesnė šitų fazių kombinacija.

Bendrai, multiferoinės magneto–dielektrinės medžiagos, tai medžiagos, kurių dielektrinės/feroelektrinės savybės (poliarizacija, dielektrinė skvarba) priklauso nuo magnetinio lauko ir atvirkščiai t.y. galimas elektrinės poliarizacijos atsiradimas veikiant išoriniam magnetiniam laukui, arba, įmagnetėjimo atsiradimas veikiant išoriniam elektriniam laukui. Magnetoelektriniai reiškiniai atsiranda dėl mechaninių magnetoelektrinių sąveikų [14, 11]. Neužtenka to, kas tiesiog egzistuočių skirtingos ferro struktūros, reikalingas stiprus ryšys tarp jų tam, kad atsirastų magnetoelektrinis efektas [14]. Tam, kad, gauti gerą kompozitą, reikia atsižvelgti į feromagnetiko magnetostrikinį koeficientą ir feroelektriko pjezoelektrinį koeficientą [8].

Multiferoinių medžiagų gamyba turi būti atidžiai kontroliuojama tam, kad, gauti dviejų struktūrų arba multistruktūrinius kompozitus su homogeniniu pasiskirstymu ir dideliu tankiu. Tokios savybės reikalingos tam, kad kompozitai turėtų homogenišką struktūrą, kuri lemia medžiagų funkcines savybes.

Nikelio feritų, nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų kompozitai.

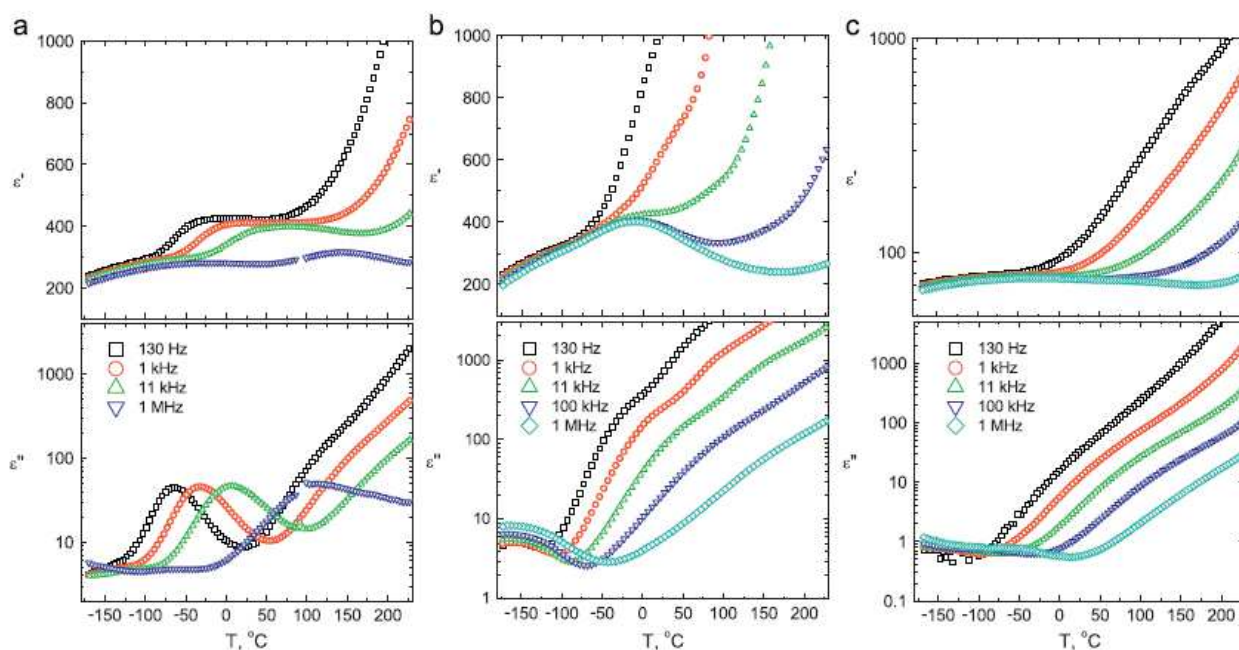
Nikelio ferito –NF (NiFe_2O_4 – feromagnetikas) ir bario titano oksido – BT (BaTiO_3 – feroelektrikas) keramikos yra gerai žinomos feromagnetinės ir feroelektrinės medžiagos, pasižyminčios labai geromis fizikinėmis savybėmis.

Bendra BT–NF cheminė formulė: $x \text{BaTiO}_3 - (1-x) \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3 \dots$).

Šitie kompozitai yra gaunami sumaišant BT ir NF citratų tirpalus ir kaitinant juos tam tikroje temperatūroje [15].

Ankstesniuose tyrimuose ([15]) buvo gauti BT–NF (BT–NF/50–50; BT–NF/70–30; BT–NF/80–20) kompozitų rentgeno spindulių difrakcijos spektrai. Iš gautų spektrų buvo pastebėta, kad BT–NF kompozituose yra ir feromagnetinės, ir feroelektrinės fazės. Kambario temperatūroje feromagnetinė struktūra yra špinelio, o feroelektrinė struktūra yra tetragoninė. Taip pat, rentgeno spindulių difrakcijos spektruose buvo pastebėta, kad mažinant NF koncentraciją, sumažėja feromagnetinių pikų intensyvumas.

Tai pat buvo gautos BT–NF kompozitų dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros (3 pav.).



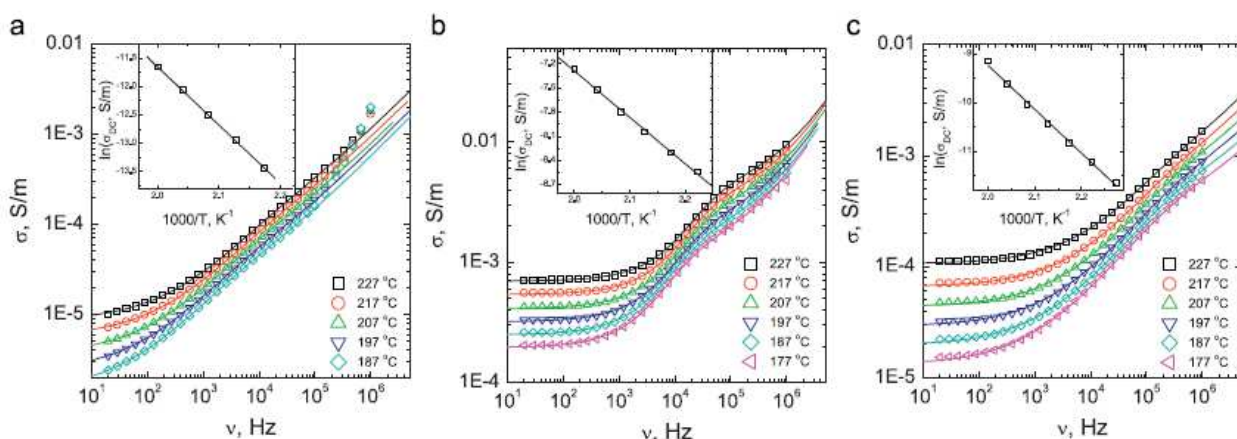
3 pav. Dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros: a) BT–NF/80–20; b) BT–NF/70–30; c) BT–NF/50–50 [15].

Aukštose temperatūrose ir žemuose dažniuose dielektrinį spektrą lemia laidumo efektai – beveik status dielektrinės skvarbos padidėjimas [15]. Dažniuose $> 100 \text{ kHz}$ tokia dispersija pasislenka į aukštesnes temperatūras. Stebimi maksimumai realioje ir menamoje dalyse, kurie pasislenka į aukštesnes temperatūras didėjant dažniui. Feroelektrinėse medžiagose kreivių paslinkimas nėra stebimas, todėl galima manyti, kad tai įvyksta dėl feromagnetinės fazės [16]. Toks

kreivių elgesys gali būti siejamas su relaksacine dispersija. Tai gali būti erdvinio krūvio dispersija t.y. Maksvelo Vagnerio relaksacija, kuri dažniausiai dominuoja tokiose medžiagose [16]. Temperatūrose, žemesnėse už 100 °C nėra stebimos jokios dispersijos, kurios gali būti susietos su feroelektriku – BT. Taip pat nėra stebimi jokie fazinių virsmų pikai, kurie galėtų charakterizuoti BT. Tai gali būti dėl didelio laidumo, kuris paslepia feroelektrines savybes šitame dažnių diapazone [15].

Didėjant NF koncentracijai, dielektrinė skvarba bendrai keičiasi dėl erdvinio krūvio poliarizacijos [15]. Menamoje dalyje relaksacinio pobūdžio dispersija yra silpnai stebima, o bandinyje BT–NF/50–50 šitas reiškinys yra dar labiau nuslopintas. Taip pat, bandinyje BT–NF/70–30, yra stebimas pikas temperatūroje, žemesnėje už 0 °C dažniuose, mažesniuose už 100 kHz. Bandinyje BT–NF/50–50 irgi galima išvelgti piką truputi žemesnėje temperatūroje, tačiau jis yra nuslopintas dėl didelio laidumo. Šitie pikai tikriausiai yra dėl feroelektrinio struktūrinio virsmo (BT) [15].

Taip pat, ankstesniuose tyrimuose ([15]) buvo gautos laidumo priklausomybės nuo dažnio (4 pav.).



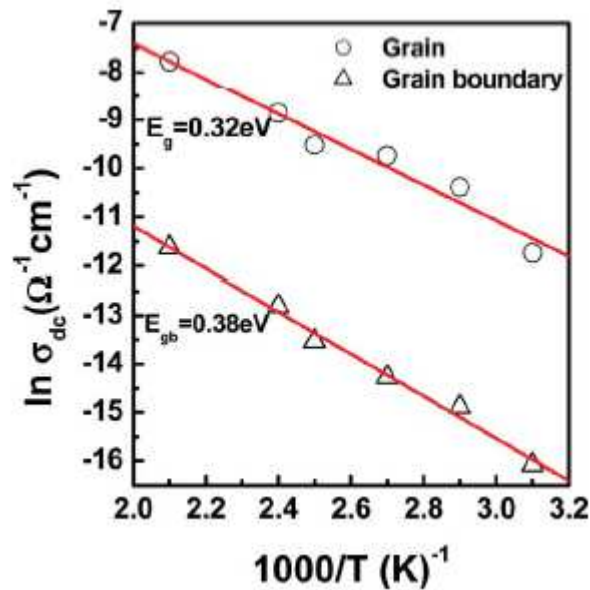
4 pav. Laidumo priklausomybės nuo dažnio: a) BT–NF/80–20; b) BT–NF/70–30; c) BT–NF/50–50 [15].

Bendrai laidumas didėja, didėjant NF koncentracijai. Ties kHz, yra stebimas laidumo kreivės išlenkimas, kuris nukrypsta nuo klasikinės Jonscher priklausomybės. σ_{DC} atitinka Arėnijaus dėsnį. Gautos aktyvacijos energijos yra lygios: BT–NF/80–20 – 0.88 eV; BT–NF/70–30 – 0.49 eV; BT–NF/50–50 – 0.79 eV. Tokios aktyvacijos energijos vertės yra siejamos su Maksvelo–Vagnerio reiškiniumi ir deguonies vakansijomis [15, 8].

Taip pat laidumas didėja, didėjant temperatūrai dėl to, kad grūdų ir tarpgrūdinių ribų varža sumažėja, padidėjus temperatūrai [8].

Kituose tyrimuose ([8]) bandinio BT–NF/55–45 aktyvacijos energija buvo lygi 0.42 eV.

Taip pat, tiriant BT–NF/55–45 ([8]) kompozitą buvo suskaičiuotos atskirai grūdų ir tarpgrūdinių ribų DC laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros (5 pav.).



5 pav. BT–NF/55–45 grūdų ir tarpgrūdinių ribų DC laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros [8].

Grūdų laidumas yra didesnis negu tarpgrūdinių ribų. Tai reiškia, kad grūdų varža yra mažesnė BT–NF kompozituose.

Kituose tyrimuose ([17]) buvo išmatuota gryno BT dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros esant 1.5 kHz dažniui. Gautoje priklausomybėje yra dielektrinės skvarbos pikas – 1-os rūšies paraelektrinis–feroelektrinis fazinis virsmas [17].

Taip pat buvo išmatuotos ([17]) BT–NF kompozitų (80–20; 60–40; 50–50; 20–80) dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros esant skirtingiems dažniams. Lyginant su grynu BT, BT–NF/80–20 fazinio virsmo pikas yra nuslopintas dėl feromagnetinės fazės – NF [17]. Dielektrinės skvarbos vertė sumažėja didėjant dažniui, tačiau pikas nepasislenka temperatūros diapazone. Padidinus NF koncentraciją, pikas tampa dar labiau nuslopintas, todėl galima sakyti, kad NF koncentracijos didinimas priartina prie tam tikros kritinės kompozito koncentracijos, kuriai esant feromagnetinė fazė neleidžia įvykti feroelektriniam faziniam virsmui [17].

Iš kitų tyrimų [6] buvo gauta kompozito BT–NF/70–30 temperatūrinė dielektrinės skvarbos priklausomybė plačiame dažnių diapazone (nuo 1 kHz iki 500 GHz).

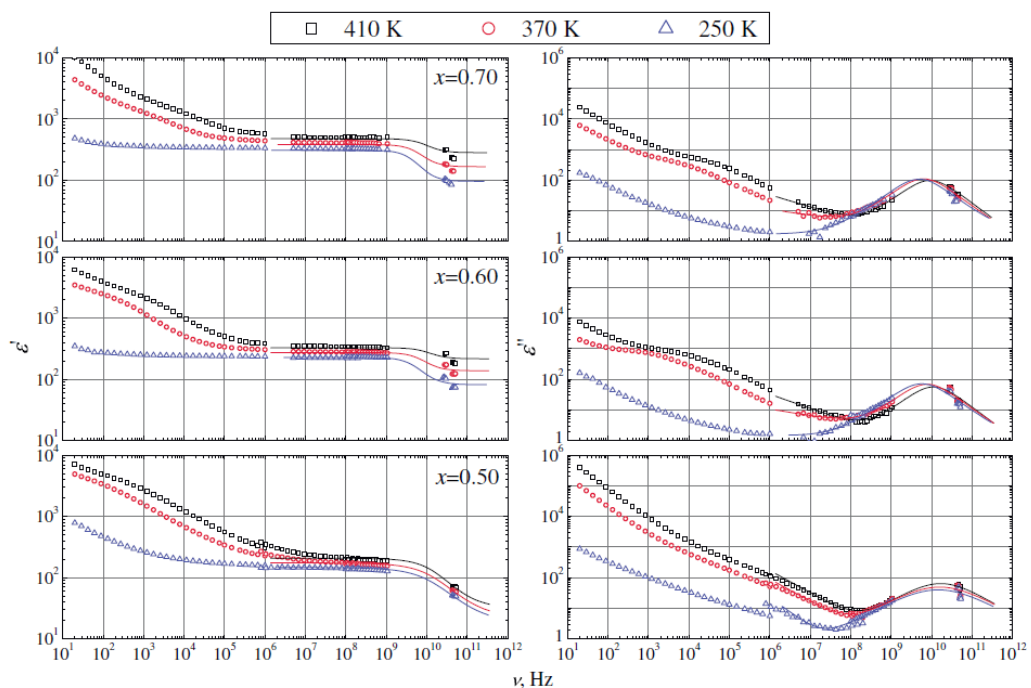
Žemesniuose dažniuose dominuoja elektrinis laidumas, kuris yra termiškai aktyvus procesas [6, 11]. Žemesnėse temperatūrose, kHz–MHz dažniuose, yra gerai stebimas pikas. Tačiau aukštesniuose dažniuose pikas pasislenka į aukštesnes temperatūras. Toks dielektrinės skvarbos pokytis nėra panašus į įprasta BT elgesį. Kadangi, BT gali priimti skirtingų dydžių jonus, priemaišos gali turėti didelę įtaką medžiagos struktūrai ir dielektrinėms savybėms [6]. Gali atsirasti

skirtingi pokyčiai priklausomai nuo priemaišų koncentracijos. Kai kurios priemaišos paslenka BT fazinius virsmus arba išplečia kreives ir nuslopina feroelektrinių fazinių virsmų pikus. Bendrai, literatūroje, pikų išplėtimas siejamas su 3 reiškiniais: taip vadinamas „sumavimo reiškinys“, grūdų didžiųjų kitimas ir priemaišų egzistavimas [11].

„Sumavimo reiškinys“ yra apibūdinimas kaip reiškinys, kuriam esant kompozito savybės yra sudedamųjų komponentų fazių savybių suma [16].

Taip pat, BT faziniai virsmai gali susilieti į vieną platų piką, tai vadinama „pinching effect“. Kai Ba ir Ti jonai yra dalinai pakeičiami priemaišininiais jonais, tokias kaip Sb, Zn, Y, tai fazinis virsmas tampa nuslopintas, o dėl Sn, Ce, Zr, Bi, Hf atsiranda relaksatoriaus pobūdžio elgesys [6]. Labai tikėtina, kad dalis Fe suveikia kaip priemaišos BT gardelėje. Fe gali pakeisti Ti jonus ir Ti–O–Ti ryšius ir feroelektrinės savybės gali išnykti t.y. Fe gali išplėsti dielektrinės skvarbos pikus ir sukelti relaksacinio pobūdžio dispersiją [6].

Taip pat, kituose tyrimuose ([11]) buvo gauti BT–NZF (50–50; 60–40; 70–30) dielektrinės skvarbos spektrai (6 pav.).

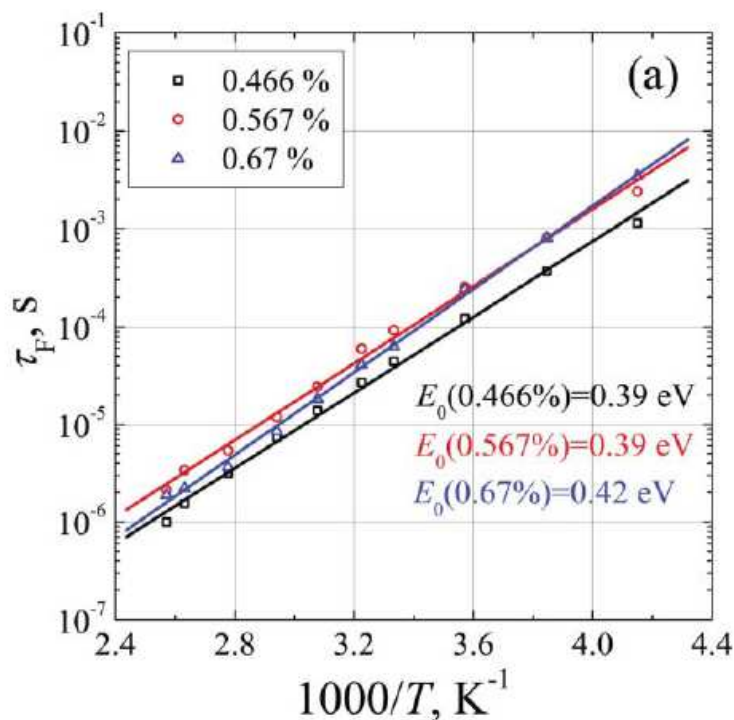


6 pav. Dielektrinės skvarbos spektrai BT–NZF/50–50, BT–NZF/60–40 ir BT–NZF/70–30 esant skirtingoms temperatūroms [11].

Žemuose dažniuose yra stebima dispersija realioje ir menamoje dalyse. Populiariausias šitos dispersijos aiškinimas yra Maksvelo–Vagnerio poliarizacijos mechanizmas. Didelis skaičius sandūros ribų tarp feromagnetinės ir feroelektrinės struktūrų veikia kaip „spąstai“ elektronams ir jonams [11]. Krūvininkai patenka į sandūrų ribas, kas lemia depoliarizuojančio lauko ir didelių dielektrinių nuostolių atsiradimą, ypač žemuose dažniuose [11]. Dažnių diapazone 10^6 – 10^8 Hz

dispersijos nėra. Tai gali būti siejama su didėjančių BT struktūros santykiu atžvilgiu NZF struktūros [11]. Aukštuose dažniuose yra stebima dielektrinė relaksacija, kuri gali būti siejama su dipolių relaksacija [11].

Taip pat, tiriant BT–NZF/46–54, BT–NZF/56–44 ir BT–NZF/67–33 kompozitus [18], buvo suskaičiuotos dielektrinės relaksacijos trukmių priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros (7 pav.).



7 pav. BT–NZF/46–54, BT–NZF/56–44 ir BT–NZF/67–33 dielektrinės relaksacijos trukmių priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros [18].

Dielektrinės relaksacijos trukmės eksponentiškai mažėja didėjant temperatūrai, kas reiškia, kad tai yra termiškai aktyvus reiškinys [18, 19]. Pagal Arėnijaus dėsnį, buvo gautos aktyvacijos energijos. Iš ankstesnių tyrimų yra žinoma, kad aukštose temperatūrose aktyvacijos energijos vertės, gautos iš dielektrinės relaksacijos ir iš elektroninio laidumo, turėtų būti sąlyginai artimos [19]. Erdvinio krūvio modelis yra paremtas šitais tyrimais. Tačiau, aktyvacijos energijos vertės gali nesutapti, kadangi matuojant laidumą aukštose temperatūrose, skirtingų tipų krūvininkai gali įtakoti rezultatams [19].

Taip pat buvo gautos [18] BT–NZF/46–54, BT–NZF/56–44 ir BT–NZF/67–33 kompozitų specifinės savitosios varžos priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros, kuriose, skirtingai negu dielektrinės relaksacijos trukmių priklausomybėse nuo temperatūros, buvo matomas kreivių statumo kitimas temperatūrose, kurios yra artimos BT paraelektriniam–feroelektriniam faziniam virsmui. Šitas kreivių statumo kitimas gali būti tiesiogiai siejamas su BT faziniu virsmu [18].

Tiriamieji bandiniai ir jų gamyba

Nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų bei nikelio feritų ir bario titano oksidų su stibio priemaišomis bandinių gamyba.

Gautų nikelio feritų ir bario titano oksidų kompozitų bendra cheminė formulė: $(x)NF + (1-x)BT$ ($x = 0-1$).

Nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų su stibio priemaišomis bendra cheminė formulė yra: $(x)NZF + (1-x)BTS$ ($x = 0-1$).

$NiFe_2O_4$ (toliau tekste žymimas NF) – nikelio feritas.

$ZnFe_2O_4$ (toliau tekste žymimas ZF) – cinko feritas.

$Ni_xZn_{(x-1)}Fe_2O_4$ ($x =$ nuo 0 iki 1) (toliau tekste žymimas NZF) – nikelio cinko feritas.

$BaTiO_3$ (toliau tekste žymimas BT) – bario titano oksidas.

$Ba_{(1-x)}Sb_{(x)}TiO_3$ ($x =$ nuo 0 iki 1) (toliau tekste žymimas BTS) – bario titano oksidas su stibio priemaišomis.

Bandiniai buvo pagaminti Belgrado Universitete Serbijoje.

Bario titano oksido milteliai buvo pagaminti Pechini metodu. Įterpto Sb koncentracijos yra 0.1, 0.3 ir 0.5 mol% (BTS1, BTS3, BTS5). NF ir NZF buvo gauti panaudojant auto-degimo metodą. Milteliai buvo sumaišomi ir keraminiai bandiniai buvo gauti suspaudžiant pagamintus miltelius į diskus vienos ašies kryptimi. Bandiniai 8h buvo sintetinti ore esant 1300 °C temperatūrai. Detaliau tokių bandinių gamyba yra aprašoma straipsniuose – [11, 15].

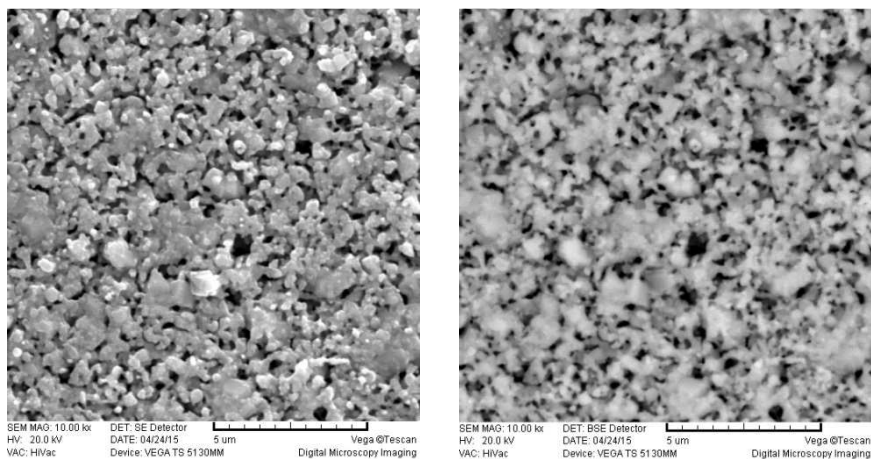
1 lent. BTS–NF kompozitai (tiriamieji bandiniai).

Medžiaga (žymėjimas)	NF, %	BT, %	Sb, mol%
BTS1–NF	20	80	0.1
BTS3–NF	20	80	0.3
BTS5–NF	20	80	0.5

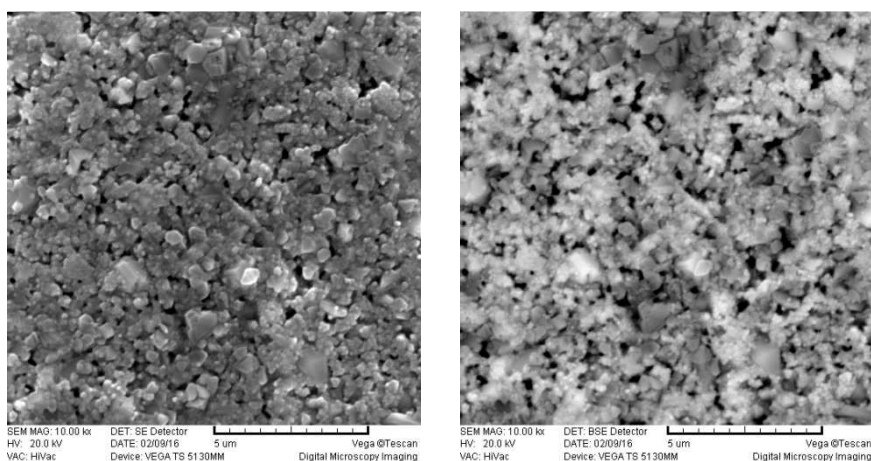
2 lent. NZF–BT kompozitai (tiriamieji bandiniai).

Medžiaga (žymėjimas)	NF/ZF ratio	NZF/BT, vol. %
NZF7–BT	70/30	40/60
NZF3–BT	30/70	40/60

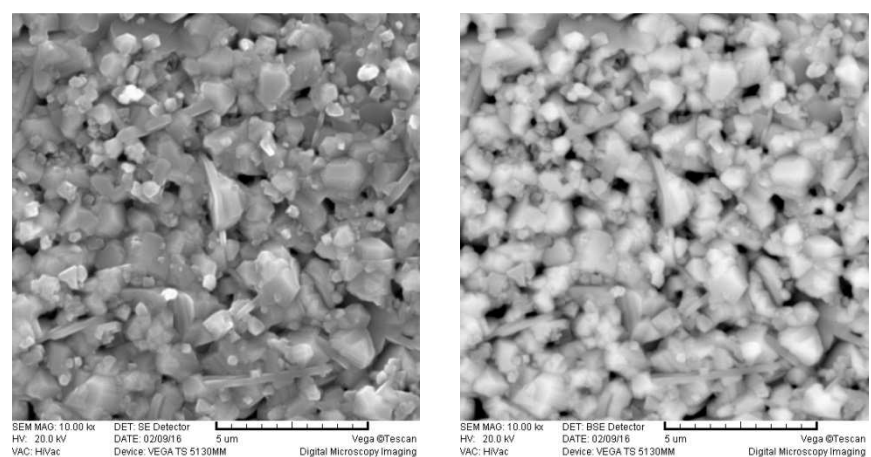
Belgrado Universitete buvo gautos BTS –NF kompozitų nuotraukos, padarytos SEM mikroskopu:



8 pav. BTS1–NF SEM vaizdas.



9 pav. BTS3–NF SEM vaizdas.



10 pav. BTS5–NF SEM vaizdas.

Iš gautų nuotraukų galima pamatyti, kad susintetintos medžiagos yra gana homogeninės ir porėtos. Taip pat buvo pranešta, kad bandinyje BTS5–NF buvo aptikta antrinių struktūrų.

Dielektrinių tyrimų matavimo aparatūra ir metodai

Buvo išmatuota kompozitų dielektrinė skvarba naudojant Agilent 8714ET grandinių analizatorių ir plokščio kondensatoriaus metodą dažnių diapazone nuo 1 MHz iki 1 GHz. Prie grandinių analizatoriaus buvo prijungtas dielektrinės skvarbos matavimo įrenginys. Jį sudaro bendraašė linija, kurios gale ant vidinio laidininko yra įstatomas bandinys ir linija yra užtrumpinama. Buvo matuojama plokščio kondensatoriaus metodu, kuris tinkamas, kai kintamas elektrinis laukas yra homogeniškas, o magnetinis laukas bandinyje yra nykstamai mažas.

Eksperimento metu buvo matuojami atspindžio koeficiento modulis ir fazė. Kompleksinė dielektrinė skvarba yra skaičiuojama naudojant 2.5. ir 2.6. formules.

$$A = A \frac{A_{dB}}{20}, \quad (2.1.)$$

kur:

A – atspindžio koeficiento modulis;

A_{dB} – atspindžio koeficiento modulis decibelais.

Atspindžio koeficientas:

$$R' = A \cos \varphi, \quad (2.2.)$$

$$R'' = A \sin \varphi, \quad (2.3.)$$

kur:

R' – atspindžio koeficiento realioji dalis;

R'' – atspindžio koeficiento menamoji dalis;

φ – atspindžio koeficiento fazė.

Kompleksinė dielektrinė skvarba yra išreiškiama:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''. \quad (2.4.)$$

Matuojant plokščiojo kondensatoriaus metodu, realioji kompleksinės dielektrinės skvarbos dalis yra išreiškiama formule:

$$\varepsilon' = \frac{2dR''}{S\varepsilon_0\rho\omega((1+R')^2+R''^2)} - \frac{C_P}{C_0}, \quad (2.5.)$$

o menamoji:

$$\varepsilon'' = \frac{d}{S\varepsilon_0\rho\omega} \frac{1-R'^2-R''^2}{(1+R')^2+R''^2}, \quad (2.6.)$$

kur:

d – bandinio storis;

S – bandinio plotas;

ρ – banginė varža (50 Ω);

ε_0 – dielektrinė skvarba vakuume ($8.854\ 187\ 817\dots \times 10^{-12}$ F/m);

ω – dažnis ($=2\pi f$);

C_p – parazitinė talpa;

C_o – talpa be bandinio.

Matavimai vyko šaldant medžiagas nuo ≈ 500 K iki ≈ 150 K esant temperatūros kitimo greičiui >1 K/min.

Dielektrinė skvarba buvo skaičiuojama programiniu būdu.

Dielektrinės skvarbos matavimai dažnių diapazone nuo 20 Hz iki 1 MHz vyko naudojant HP 4284A LCR matuoklį. Bandinys yra uždaromas tarp dviejų elektrodų. Eksperimento metu buvo matuojama talpa ir aktyvioji varža. Kompleksinė dielektrinė skvarba yra skaičiuojama naudojant 2.11. formulę.

Naudojant formulę:

$$X_c = \frac{1}{\omega C}, \quad (2.8.)$$

galima išreikšti bandinio talpą C .

Žinant, kad:

$$Z = R + \frac{j}{\omega C} = \frac{j}{\omega C^*}, \quad (2.9.)$$

galima išreikšti kompleksinę talpą C^* ,

kur:

Z – pilnas grandinės impedansas.

Kompleksinė dielektrinė skvarba su talpa yra susijusi formule:

$$\varepsilon^* = \frac{C^* d}{\varepsilon_0 S}, \quad (2.10.)$$

t.y.

$$\varepsilon^* = \frac{(C + \frac{j}{\omega R}) d}{\varepsilon_0 S}. \quad (2.11.)$$

Matavimai vyko šaldant medžiagas nuo ≈ 500 K iki ≈ 150 K esant temperatūros kitimo greičiui >1 K/min.

Dielektrinė skvarba buvo skaičiuojama programiniu būdu.

Elektroninis laidumas buvo skaičiuojamas pagal formulę 2.12.:

$$\sigma = \varepsilon'' \cdot \varepsilon_0 \cdot f, \quad (2.12.)$$

σ – laidumas.

Laidumo priklausomybės nuo dažnio buvo aproksimuojamos pagal Jonscherio priklausomybę 2.13.:

$$y = DC + A \cdot f^n, \quad (2.13.)$$

DC – DC laidumas.

Dielektrinės skvarbos matavimai dažnių diapazone 20–30 GHz vyko naudojant 8 mm bangolaidžių stendą ir skaliarinį grandinių analizatorių Elmika R2400. Plonas bandinio strypas buvo talpinamas į bangolaidį link ilgesnių sienų centro. Matavimo metu buvo matuojami elektromagnetinės bangos skaliarinis atspindys ir praėjimas. Dielektrinė skvarba buvo skaičiuojama naudojant programinę įrangą, kuri yra skirta cilindrinio strypelio skaičiavimams:

$$R^* = \frac{4(\varepsilon^*-1)J_1(\beta_0)}{\pi\Delta_1\sqrt{\left(\frac{2a}{\lambda}\right)^{-1}}}, \quad (2.14.)$$

$$\Delta_1 = \varepsilon^*J_1(\beta_0) \left[H_0^{(2)}(\alpha_0) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m H_0^{(2)}\left(\frac{2\pi ma}{\lambda_{00}}\right) \right] - \sqrt{\varepsilon^*}J_0(\beta_0)H_1(\alpha_0). \quad (2.15.)$$

J – Beselio funkcija;

H – Hankelio funkcija.

Matavimai vyko šaldant medžiagas nuo ≈ 500 K iki ≈ 150 K esant temperatūros kitimo greičiui >1 K/min.

Elektrinis modulis buvo skaičiuojamas pagal 2.16. formulę:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*}, \quad (2.16.) [20]$$

M^* – kompleksinis elektrinis modulis.

Elektrinio modulio priklausomybės buvo apksimuojamos pagal Koulo–Koulo lygtį 2.17.:

$$M^* = M_{\infty} + \frac{M_S - M_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{\alpha}}, \quad (2.17.) [20]$$

M_{∞} – aukštadažnis elektrinis modulis,

M_S – žemadažnis elektrinis modulis,

α – eksponentės parametras,

τ – elektrinio modulio relaksacijos trukmė.

$$\tau = \tau_{\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_S} \right)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (2.18.) [20]$$

τ_{ε} – dielektrinės relaksacijos trukmė,

ε_{∞} – aukštadažnė dielektrinė skvarba,

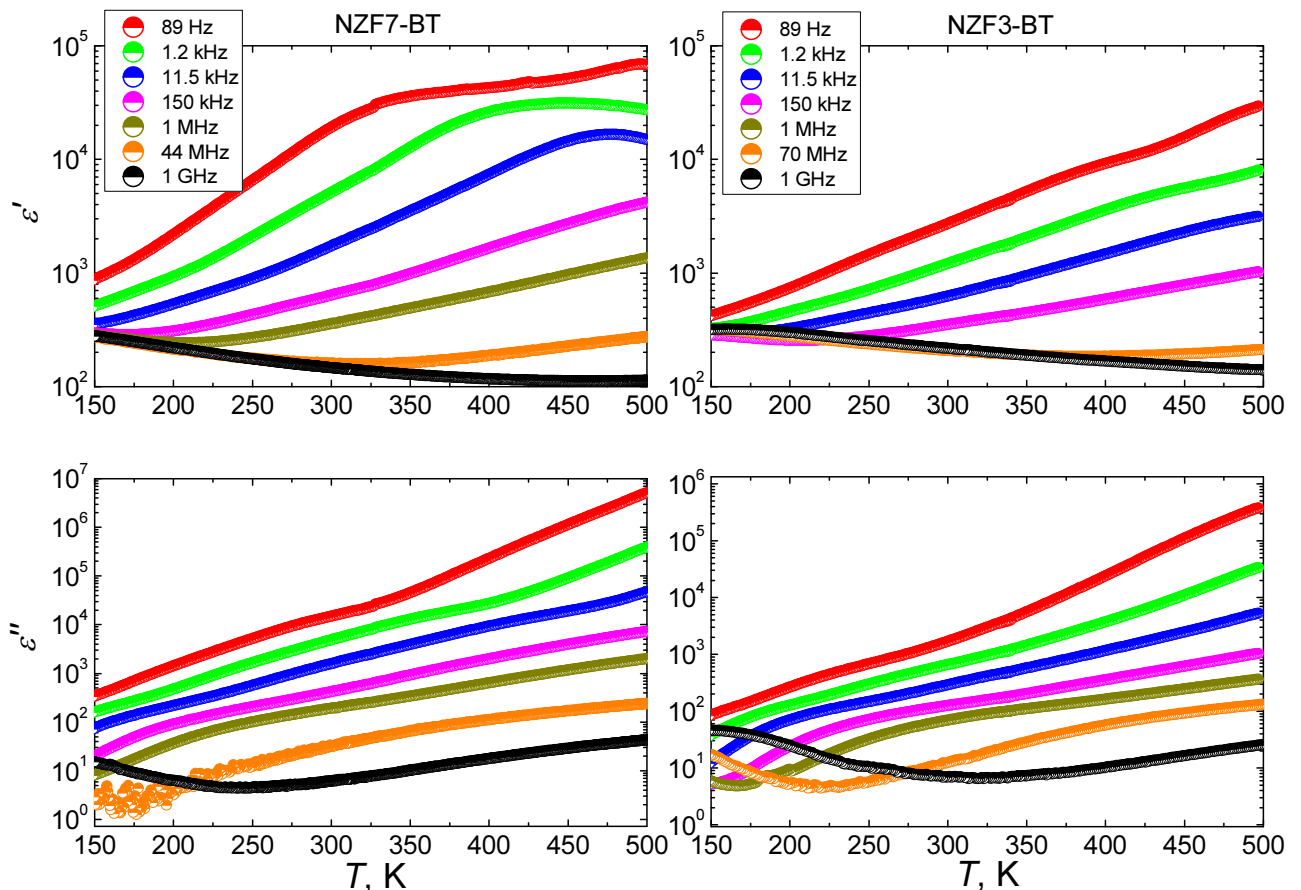
ε_S – statinė dielektrinė skvarba.

Eksperimentų rezultatų aproksimavimas vyko naudojant Origin 8.5 programą. Visos aproksimavimo kreivės buvo gautos naudojant programos tiesinio ir netiesinio aproksimavimo įrankius. Naudojant aproksimavimo formulės buvo padarytos tam tikros funkcijos ir aproksimavimo iteracijos vyko iki tol, kol buvo pasiektas tolerancijos kriterijus 10^{-9} .

Dielektrinių tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų kompozitų tyrimai.

Buvo išmatuotos bandinių NZF7–BT ir NZF3–BT kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros diapazone nuo 150 K iki 500 K dažnių diapazone nuo 89 kHz iki 1 GHz (11 pav.).



11 pav. NZF7–BT ir NZF3–BT kompozitų kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės esant skirtingiems dažniams.

Tirtuose NZF7–BT ir NZF3–BT kompozituose kompleksinė dielektrinė skvarba didėja, didėjant temperatūrai ir mažėja, didėjant dažniui.

Kaip jau buvo minima anksčiau [9, 11], yra žinoma, kad gryno BT faziniai virsmai yra stebimi temperatūrose 390, 270 ir 190 K. Gautose priklausomybėse (11 pav.) BT būdingi aiškiai apibrėžti maksimumai charakterizuojami faziniais virsmis nėra stebimi.

Bandinio NZF7–BT kompleksinės dielektrinės skvarbos realios dalies grafike (11 pav.), dažniuose nuo 89 Hz iki 11.5 kHz yra stebimi nežymūs maksimumai, kurie pasilenka link aukštesnių temperatūrų didėjant dažniui (89 Hz – ties 330 K; 1.2 kHz – ties 400 K; 11.5 kHz – 450 K). Ankstesnių tyrimų apžvalgoje [16] buvo minima, kad toks kreivių elgesys nėra būdingas feroelektriniams medžiagoms ir parodo feromagnetinės fazės įtaką. Šitie nežymūs maksimumai gali

būti BT paraelektrinis–feroelektrinis fazinis virsmas (390 K), tačiau tam, kad tai nustatyti, reikalingi detalesni tyrimai. Stebimi maksimumai, tikėtina, yra labai nuslopinti dėl didelio laidumo, kuris vyrauja žemuose dažniuose ir aukštose temperatūrose. Literatūroje [15] buvo minima, kad labai tikėtina, kad dalis geležies jonų pakeičia Ti jonus BT–NZF kompozituose ir gadina feroelektrines medžiagos savybes. Buvo nustatyta, kad tai gali lemti dielektrinės skvarbos sumažėjimą, maksimumų išplitimą ir turėti įtakos jų poslinkiui bei sukelti relaksacinio pobūdžio dispersiją. Tiriant BT–NF kompozitus [6] buvo nustatyta, kad maksimumai pasislenka link aukštesnių temperatūrų didėjant dažniui.

Dažniuose 150 kHz ir 1 MHz, bandinyje NZF7–BT, kompleksinės dielektrinės skvarbos realioji dalis tolygiai didėja visame matuotame temperatūros diapazone. Dažniuose 44 MHz ir 1 GHz aukštose temperatūrose maksimumai nėra stebimi kompleksinės dielektrinės skvarbos realioje dalyje, tačiau žemesnėse temperatūrose yra stebimas dielektrinės skvarbos sumažėjimas (44 MHz – ϵ' mažėja iki 330 K, o po to pradeda didėti; 1 GHz – ϵ' mažėja visame matuotame temperatūros diapazone). Galima daryti prielaidą, kad aukštesniuose dažniuose ir žemesnėse temperatūrose yra stebima dalis išplitusio ir nuslopinto maksimumo.

Kompleksinės dielektrinės skvarbos menamoji dalis, bandinyje NZF7–BT, tolygiai didėja visame matuotame temperatūros diapazone išskyrus 1 GHz dažnį, kur žemose temperatūrose (iki 250 K) ϵ'' mažėja. Tai gali būti dalis maksimumo, kuris yra už matuoto temperatūros diapazono. Taip pat, dažniuose 89 Hz, 1.2 kHz ir 11.5 kHz matosi nežymus kreivių statumo pokyčiai (89 Hz – ties 330 K; 1.2 kHz – ties 400 K; 11.5 kHz – ties 450) t.y. statusas padidėja. Šitos statumo pokyčio temperatūros yra artimos temperatūroms, kuriose yra stebimi maksimumai realioje dalyje.

Galima pamatyti, kad kompleksinės dielektrinės skvarbos realioji ir menamoji dalys žymiai sumažėja didėjant dažniui ir skirtumas tarp aukštų ir žemų dažnių išauga didėjant temperatūrai (ties 500 K: 89 Hz – $\epsilon' \approx 80000$, o $\epsilon'' \approx 8 \times 10^7$; 1 GHz – $\epsilon' \approx 100$, o $\epsilon'' \approx 50$).

Bandinyje NZF3–BT kompleksinės dielektrinės skvarbos realios dalys (11 pav.) tolygiai didėja, didėjant temperatūrai, visame matuotame temperatūros diapazone išskyrus dažnius > 1 MHz. Žemesnėse temperatūrose yra matomas dielektrinės skvarbos sumažėjimas (1 MHz – ϵ' mažėja iki 300 K, o po to didėja; 70 MHz – ϵ' mažėja iki 400 K, o po to didėja; 1 GHz – ϵ' mažėja visame matuotame temperatūros diapazone). Galima daryti prielaidą, kad, kaip ir bandinyje NZF7–BT, aukštesniuose dažniuose ir žemesnėse temperatūrose yra stebima dalis išplitusio ir nuslopinto maksimumo. Kita maksimumo dalis yra už matuoto temperatūros diapazono ribų.

Kompleksinės dielektrinės skvarbos menamoji dalis, bandinyje NZF3–BT, didėja, didėjant temperatūrai. Dažniuose 89 Hz ir 1.2 Hz žemesnėse temperatūrose ϵ'' tolygiai didėja. Toliau didėjant temperatūrai, galima pamatyti, kad kreivių statusas nežymiai keičiasi (89 Hz – ties 330 K; 1.2 kHz – 375 K) t.y. statusas nežymiai padidėja. Galimi maksimumai gali būti visiškai nuslopinti

dėl feromagnetinės fazės ir didelio laidumo. Dažniuose 11.5 kHz, 150 kHz ir 1 MHz kreivių statusas keičiasi žemose temperatūrose (11.5 kHz – 200 K; 150 kHz – 220 K; 1 MHz – 250 K). Dažniuose 70 MHz ir 1 GHz žemose temperatūrose ϵ'' mažėja (70 MHz – iki 220 K; 1 GHz – iki 300 K), o po to pradeda tolygiai didėti. Tai gali būti dalis maksimumo, kuris yra už matuoto temperatūros diapazono.

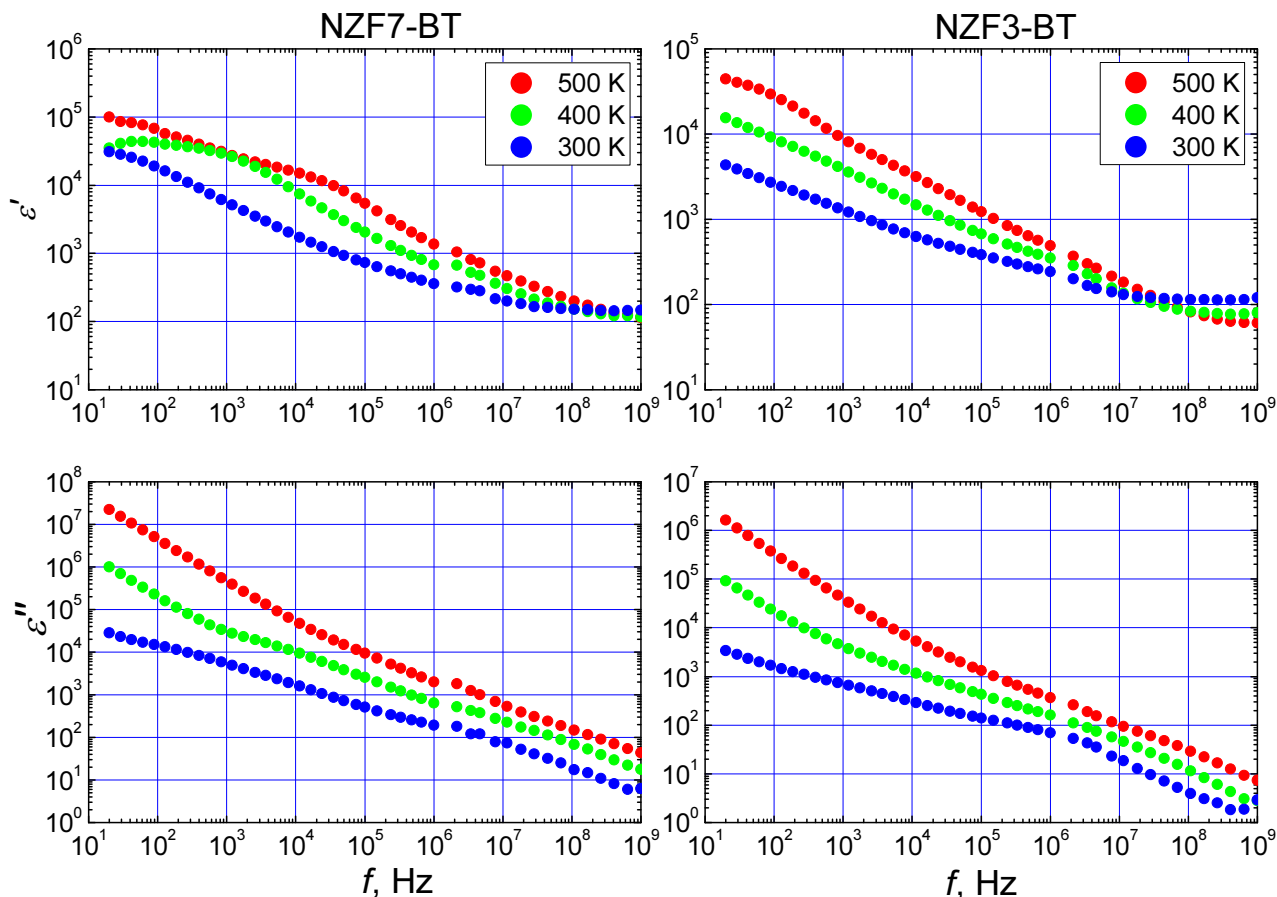
Analogiškai, galima pamatyti, kad kompleksinės dielektrinės skvarbos realioji ir menamoji dalys žymiai sumažėja didėjant dažniui ir skirtumas tarp aukštų ir žemų dažnių išauga didėjant temperatūrai (ties 500 K: 89 Hz – $\epsilon' \approx 30000$, o $\epsilon'' \approx 400000$; 1 GHz – $\epsilon' \approx 200$, o $\epsilon'' \approx 30$).

Stebimi kompleksinės dielektrinės skvarbos maksimumai, nepasižymi aiškiai apibrėžtais pikais. Tai gali būti dėl didelio laidumo, kuris ekranuoja medžiagos feroelektrines savybes matuotame dažnių diapazone. Tai pat, ferolektrinių ir feromagnetinių fazių superpozicija gali turėti įtakos gautiems rezultatams.

Lyginant išmatuotus bandinius, mes matome, kad NZF7–BT kompleksinės dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių vertės yra didesnės negu NZF3–BT. Šitas skirtumas yra ypač matomas aukštose temperatūrose ir žemesniuose dažniuose. Taip pat, kreivių maksimumai, kurie gali būti siejami su BT būdingais faziniais virsmis, yra labiau matomi bandinyje NZF7–BT. Dielektriniai nuostoliai yra didesni bandinyje NZF7–BT. Tai gali būti dėl didesnio laidumo.

Gauti rezultatai yra panašūs į iš ankstesnių tyrimų gautus grafikus [11, 16, 15, 17].

Bandinių NZF7–BT ir NZF3–BT kompleksinės dielektrinės skvarbos spektrai dažnių diapazone nuo 20 Hz iki 1 GHz esant skirtingoms temperatūroms (300 K, 400 K ir 500 K) yra pateikti 12 paveikslėlyje.



12 pav. NZF7–BT ir NZF3–BT kompozitų kompleksinės dielektrinės skvarbos spektrai esant skirtingoms temperatūroms.

Mes matome, kad dielektrinė skvarba priklauso nuo dažnio beveik visame matuotame diapazone. Abiejuose tirtuose bandiniuose yra stebimos realios dalies relaksacinio pobūdžio dispersijos. Kompleksinės dielektrinės skvarbos realioji dalis sumažėja nuo 10^4 – 10^5 iki 10^0 – 10^1 ir nusistovi ties 10–100 MHz. Menamoje dalyje dielektrinė skvarba tolygiai mažėja visame matuotame dažnių diapazone.

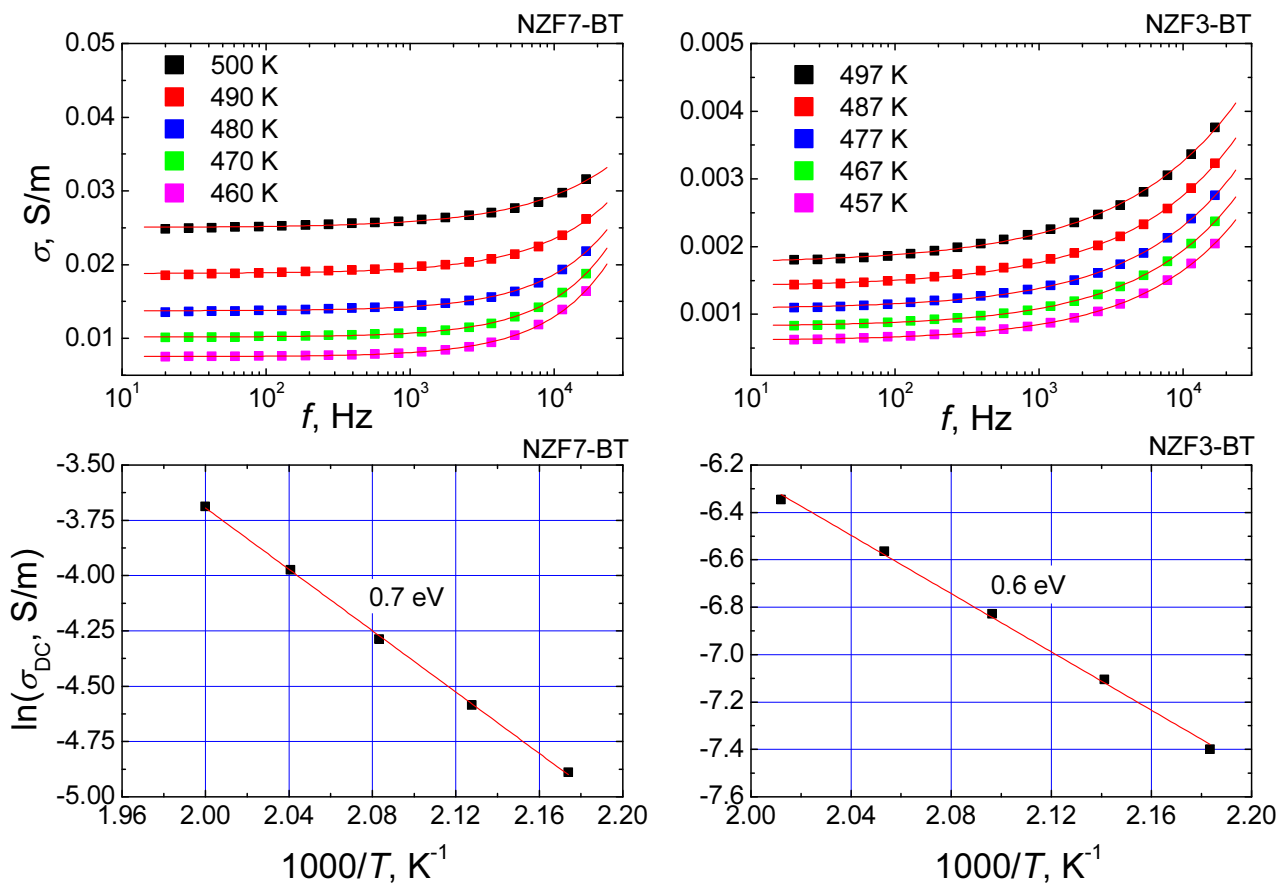
Kaip jau buvo minima anksčiau, literatūroje [8, 15, 11], multiferoinių medžiagų dielektrinės skvarbos dispersija tokiame dažnių diapazone yra dažniausiai siejama su Maksvelo–Vagnerio poliarizacija. Keramikose, kurios sudarytos iš skirtingų fazių medžiagų galimi tarpstruktūriniai (tarpfaziniai) nehomogeniškumai. Dėl šitų nehomogeniškumų, kai medžiaga yra veikiamą išoriniu elektriniu lauku yra stebima tendencija krūvininkams kauptis sandūros ribose, kas lemia priešingos krypties, atžvilgių išorinio elektrinio lauko, poliarizacijos atsiradimą. Tai ypač pasireiškia multiferonėse medžiagose, kur egzistuoja didelis skaičius sandūrų tarp feroelektrinės ir feromagnetinės fazių. Tokia poliarizacijos rūšis yra lydima dideliais dielektrinės skvarbos nuostoliais. Tačiau, nors ir galima tikėtis didžiausio indėlio dėl Maksvelo–Vagnerio poliarizacijos, didelės dielektrinės skvarbos vertės žemuose dažniuose taip pat gali būti dėl papildomo laidumo indėlio.

Didėjant temperatūrai, kompleksinės dielektrinės skvarbos vertės didėja abiejuose bandiniuose. Tai gali būti dėl to, kad grūdų ir tarpgrūdinės sandūros varža sumažėja didėjant temperatūrai ir laidumas padidėja.

Lyginant tirtus bandinius, NZF7–BT kompleksinės dielektrinės skvarbos realios dalies vertės yra didesnės žemuose dažniuose, o aukštuose dažniuose sąlyginai artimos. Menamos dalies vertės – didesnės visame matuotame dažnių diapazone. Galima daryti prielaidą, kad NZF–BT keramikose, didėjant NF proporcijai nuo 30 iki 70 ir mažėjant ZF proporcijai nuo 70 iki 30, dielektriniai nuostoliai padidėja.

Gautos kreivės yra panašios į ankstesnių tyrimų grafikus [11, 18, 6].

Tam, kad, detaliau išanalizuoti gautus rezultatus, buvo atvaizduotos NZF7–BT ir NZF3–BT bandinių laidumo priklausomybės nuo dažnio aukštose temperatūrose ir DC laidumo logaritmo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros (13 pav.).



13 pav. NZF7–BT ir NZF3–BT kompozitų laidumo priklausomybės nuo dažnio aukštose temperatūrose bei DC laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros ir aproksimavimo kreivės (ištinės linijos).

Tirtuose laidumo dažninėse priklausomybėse yra stebimos dispersijos dažniuose > 1 kHz (13 pav.). Yra žinoma [11], kad aukštesniuose dažniuose laidumas, pagrinde, yra siejamas su krūvių migracija grūdų viduje, o žemesniuose – tarpgrūdinėje riboje.

Taip pat laidumas didėja, didėjant temperatūrai dėl to, kad grūdų ir tarpgrūdinių ribų varža sumažėja, padidėjus temperatūrai. Taigi, laidumas padidėja aukštesiose temperatūrose, kadangi tai yra termiškai aktyvus reiškinys. Dėl to, temperatūrinė priklausomybė (11 pav.) buvo stebimas kompleksinės dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių santykinai didelis padidėjimas aukštesiose temperatūrose ir stebimi maksimumai buvo labai nuslopinti.

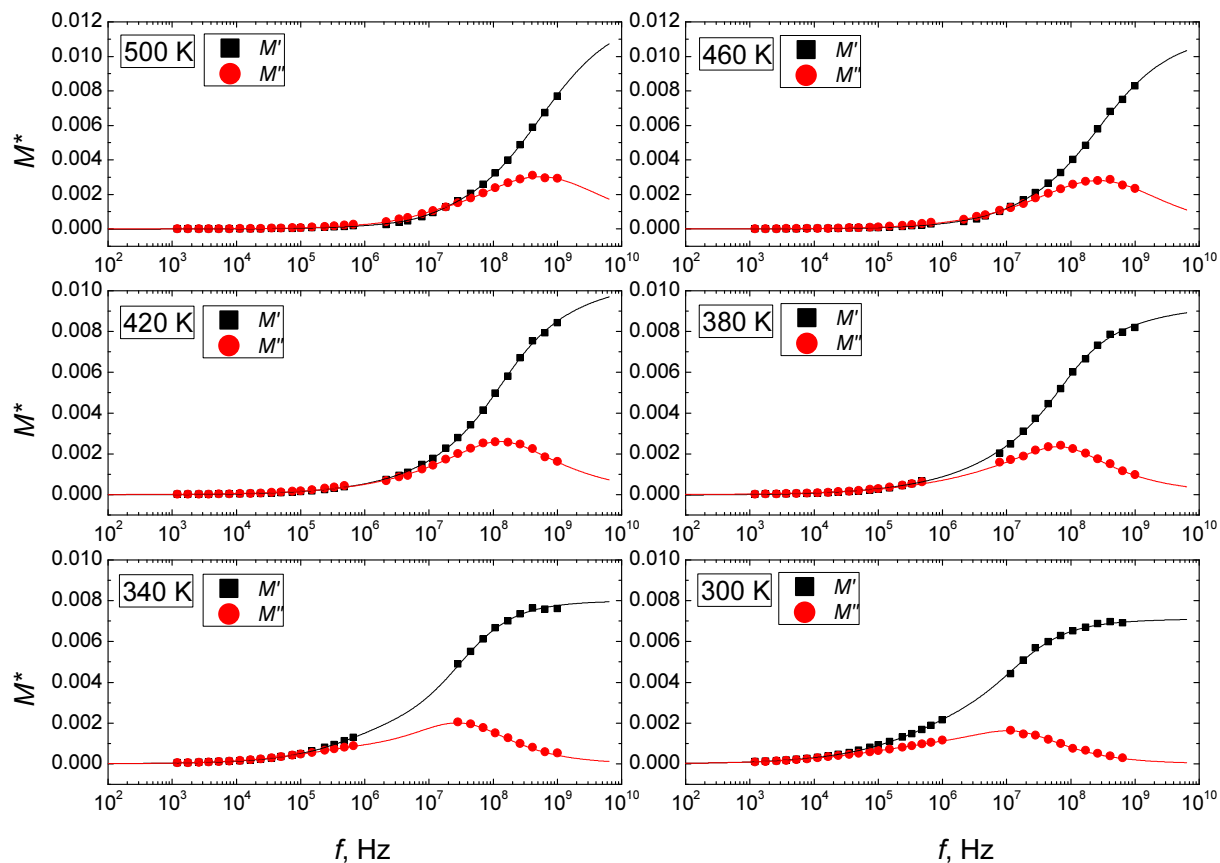
Lyginant tirtus bandinius, iš gautų rezultatų matosi, kad bandinyje NZF7–BT nuolatinės srovės laidumo vertės yra gerokai didesnės negu bandinyje NZF3–BT. Galima daryti prielaidą, kad NZF–BT keramikose, didėjant NF proporcijai nuo 30 iki 70 ir mažėjant ZF proporcijai nuo 70 iki 30, nuolatinės srovės laidumas didėja.

Gautos kreivės yra panašios į ankstesnių tyrimų grafikus [11, 15].

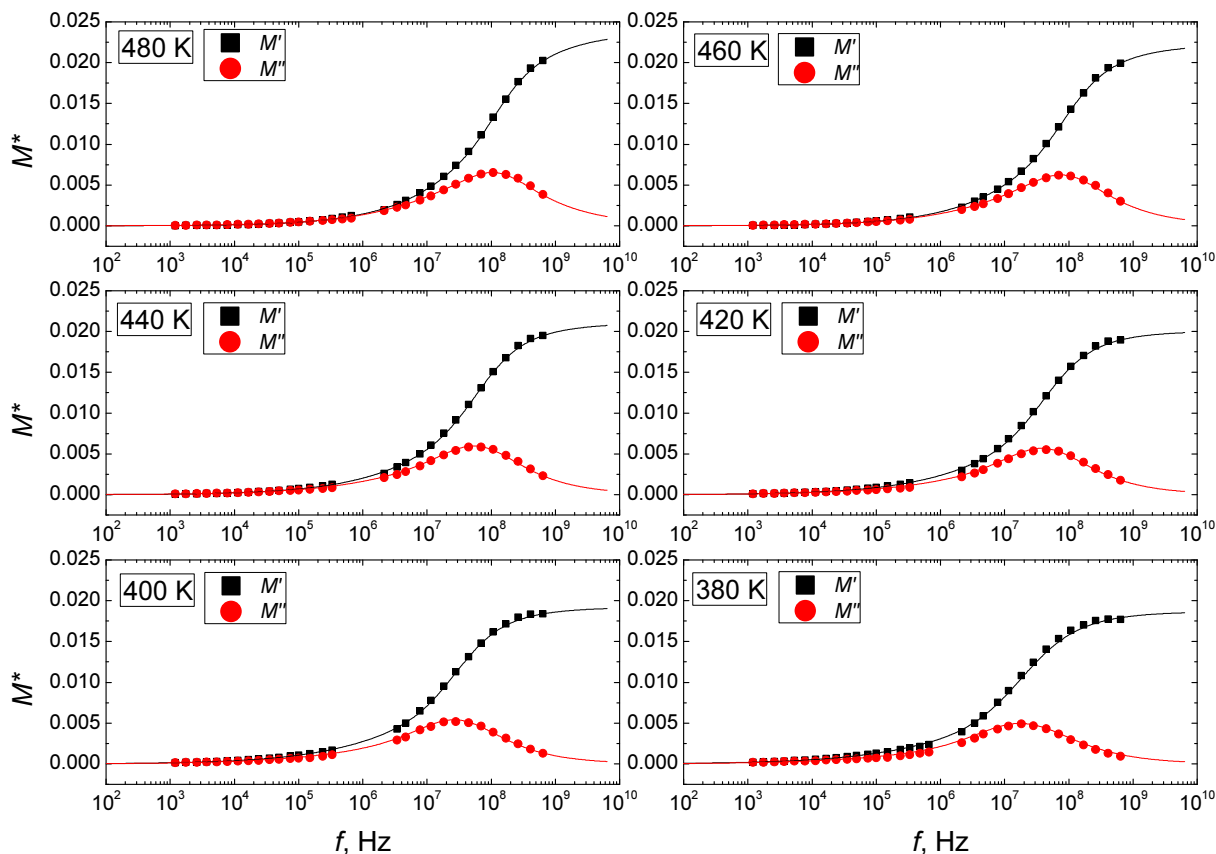
Taip pat, buvo patikrinta, kad laidumo priklausomybės yra aprašomos klasikine Jonscherio priklausomybe (formulė 2.13.) ir gautos kreivės buvo aproksimuotos.

Iš apytiksimuotų kreivių buvo gautas DC laidumas. Analizuojant DC laidumo logaritmo priklausomybes nuo atvirkštinės temperatūros (13 pav.) buvo nustatyta, kad priklausomybės atitinka Arėnijaus dėsnį ($\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(E_a/k_B T)$). Nuolatinės srovės laidumo aktyvacijos energijos vertės yra lygios 0.7 eV (NZF7–BT) ir 0.6 eV (NZF3–BT). Gautos vertės yra pakankamai artimos, tačiau NZF3–BT bandinio nuolatinės srovės laidumo aktyvacijos energija yra truputi mažesnė negu bandinyje NZF7–BT. Panašiuose multiferoiniuose kompozituose buvo gautos sąlyginai artimos vertės [16, 11, 15]. Kaip jau buvo minima anksčiau, aktyvacijos energijos vertės, kurios yra diapazone nuo 0.3 iki 1 eV dažniausiai yra siejamos su Maksvelo–Vagnerio poliarizacijos reiškiniu ir deguonies vakansijomis [15].

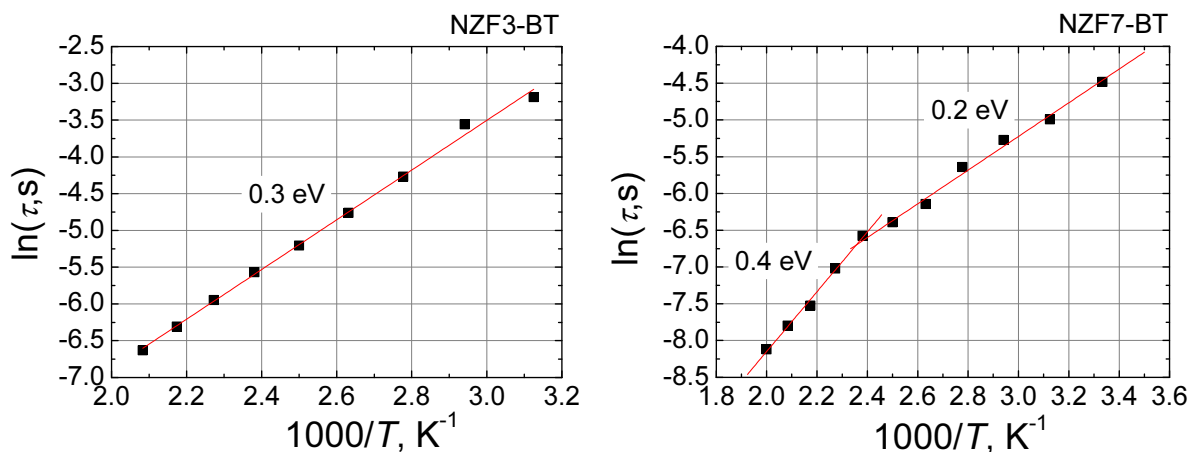
Kadangi, gautuose dielektrinės skvarbos spektruose (12 pav.) stebimą dispersiją sudėtinga analizuoti, buvo apskaičiuotos NZF7–BT ir NZF3–BT bandinių elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio esant skirtingoms temperatūroms (14 ir 15 pav.), kurios labiau išryškina stebimas dispersijas. Tai pat buvo apskaičiuotos NZF7–BT ir NZF3–BT bandinių elektrinio modulio relaksacijos trukmių priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros (16 pav.).



14 pav. NZF7–BT elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio esant skirtingoms temperatūroms ir aproksimavimo kreivės (ištisinės linijos).



15 pav. NZF3–BT elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio esant skirtingoms temperatūroms ir aproksimavimo kreivės (išsitiesinės linijos).



16 pav. NZF3–BT ir NZF7–BT kompozitų elektrinio modulio relaksacijos trukmių priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros ir aproksimavimo kreivės (išsitiesinės linijos).

Buvo apskaičiuotas kompleksinis elektrinis modulis, kuris yra atvirkščiai proporcingas dielektrinei skvarbai. Elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio buvo apksimuotos pagal Koulo–Koulo lygtį (2.17.) (14 ir 15 pav.).

Abiejuose bandiniuose yra stebimos kompleksinio elektrinio modulio realios dalies relaksacinio pobūdžio dispersijos ir joms atitinkantys maksimumai menamoje dalyje (1 MHz – 1

GHz). Šitie maksimumai didėja ir slenka link aukštesnių dažnių didėjant temperatūrai. Realios dalies vertės aukštuose dažniuose irgi didėja, didėjant temperatūrai. Tai reiškia, kad elektrinio modulio relaksacijos trukmės priklauso nuo temperatūros.

Lyginant bandinius, NZF3–BT kompleksinio elektrinio modulio vertės didesnės negu NZF7–BT.

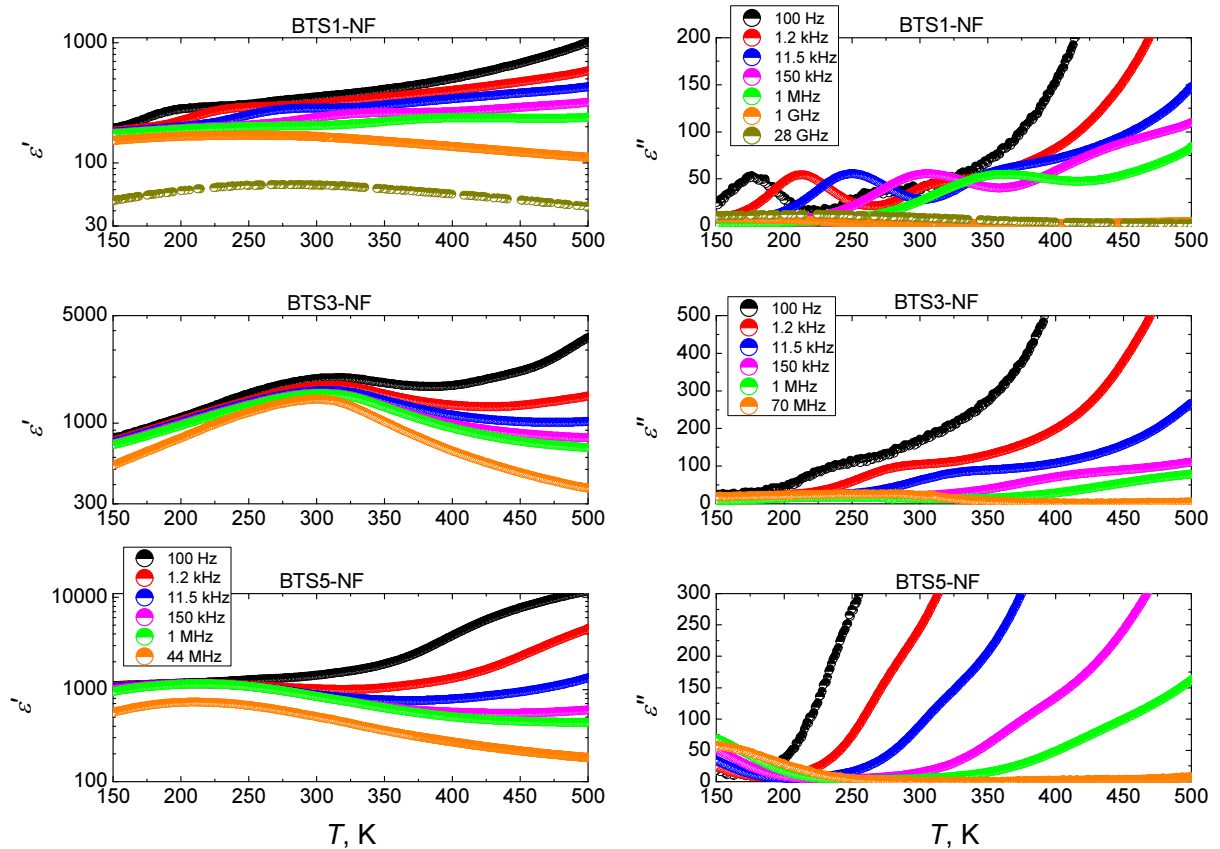
Iš elektrinio modulio aproksimuotų kreivių buvo gautos elektrinio modulio relaksacijos trukmių vertės ir atvaizduotos jų priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros (16 pav.). NZF7–BT relaksacijos trukmės yra mažesnės negu NZF3–BT.

Matome, kad elektrinio modulio relaksacijos trukmės kinta eksponentiškai mažėjant temperatūrai, tačiau bandinyje NZF7–BT yra stebimas kreivės statumo kitimas temperatūrose, kurios yra artimos BT paraelektriniam–feroelektriniam faziniam virsmui (390 K). Literatūroje minima [11], kad tai gali būti dėl to, kad artėjant prie fazinio virsmo temperatūros, relaksacijos trukmė labai padidėja dėl papildomų įnašų į statinę dielektrinę skvarbą.

Taip pat, iš elektrinio modulio relaksacijos trukmių priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros aproksimuotų kreivių buvo apskaičiuotos elektrinio modulio relaksacijos aktyvacijos energijos vertės, kurios taip pat skiriasi nedaug. Sąlyginai panašios vertės buvo gautos ankstesniuose tyrimuose [18, 8, 19].

Bario titano oksidų su stibio priemaisomis ir nikelio feritų kompozitų tyrimai.

Buvo išmatuotos bandinių BTS1–NF, BTS3–NF ir BTS5–NF kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros diapazone nuo 150 K iki 500 K dažnių diapazone nuo 100 Hz iki 28 GHz (17 pav.).



17 pav. BTS1–NF, BTS3–NF ir BTS5 kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės skirtinguose dažniuose.

Bendrai BT būdingi aiškiai apibrėžti maksimumai charakterizuojami faziniais virsmiais nėra stebimi (gryno BT faziniai virsmai yra stebimi temperatūrose 390, 270 ir 190 K).

Iš 17 pav. matosi, kad bandinio BTS1–NF kompleksinės dielektrinės skvarbos realioji dalis didėja aukštesnėse temperatūrose dažnių diapazone iki 1 GHz. Tai gali būti dėl didelio laidumo, kuris vyrauja aukštose temperatūrose ir žemesniuose dažniuose. Dažniuose > 1 GHz realioji dalis nežymiai didėja temperatūrose < 300 K, o po to mažėja. Dažniuose, mažesniuose už 1 GHz yra stebimi dielektrinės skvarbos realios dalies padidėjimai (kreivių statusas keičiasi) ir jiems atitinkantys menamos dalies maksimumai žemesnėse temperatūrose. Šitie maksimumai pasislenka link aukštesnių temperatūrų didėjant dažniui. Tai gali būti dėl feromagnetinės struktūros.

Bandinyje BTS3–NF kompleksinės dielektrinės skvarbos realios dalies temperatūrinėje priklausomybėje yra stebimas maksimumas ties 300 K visuose dažniuose. Panašus maksimumai literatūroje yra charakterizuojami, kaip feroelektrinės struktūros išplitęs fazinis virsmas [6, 15].

Bandinyje BTS5–NF galima įžvelgti stipriai išplėstus ir nuslopintus dielektrinės skvarbos realios dalies maksimumus žemesnėse temperatūrose ir aukštesniuose dažniuose. Dažniui mažėjant, šitas išplėstas maksimumas tampa mažiau įžvelgiamas t.y. labiau nuslopintas. Žemesnėse temperatūrose galima pastebėti, kad dielektrinės skvarbos menamos dalies galimi maksimumai yra už tiriamo temperatūrinio diapazono.

Dielektrinės skvarbos realios ir menamos dalių padidėjimas yra sąlyginai staigus aukštesnėse temperatūrose. Kaip buvo minima literatūros apžvalgoje [15], tai gali būti siejama su laidumo įnašu į medžiagos dielektrinį spektrą. Laidumas ekranuoja feroelektrines savybes ir stipriai nuslopina dielektrinės skvarbos maksimumus, ypač žemesniuose dažniuose.

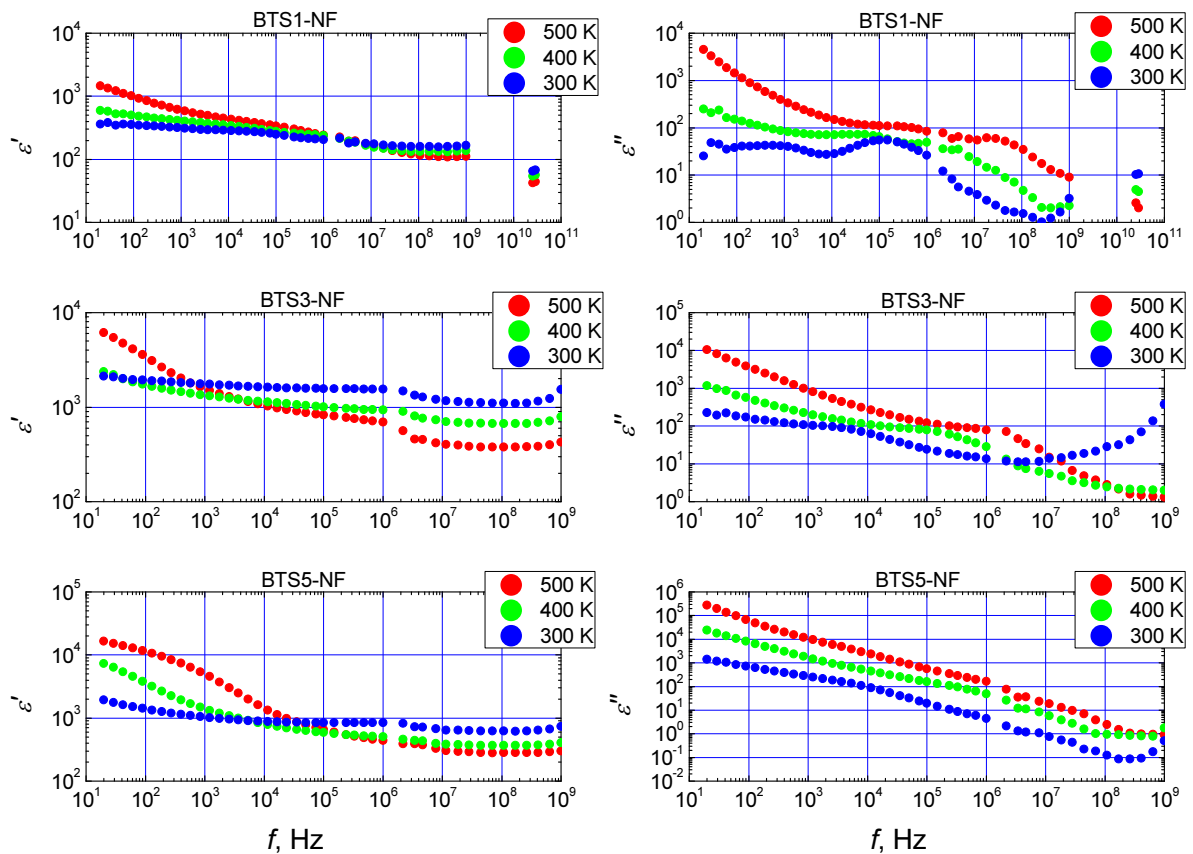
Taip pat, ankstesniuose tyrimuose buvo minima [9], kad tokios priemaišos, kaip stibis, gali labai išplėsti dielektrinės skvarbos fazinių virsmų maksimumus BT kompozituose dėl to, kad medžiagoje atsiranda skirtingų dydžių grūdų. Skirtingo didžio grūdai turi skirtingas temperatūras, kuriose įvyksta fazinis virsmas, dėl to atsiranda fazinių virsmų temperatūrų pasiskirstymas ir maksimumai tampa labiau išplitę.

Lyginant išmatuotus bandinius, mes matome, bandinyje BTS3–NF maksimumai, kurie gali būti siejami su BT būdingais faziniais virsmis yra mažiau nuslopinti. Mes galime daryti prielaidą, kad BTS–NF kompozituose, esant Sb koncentracijai 0.3 mol%), feroelektrinės savybės yra mažiausiai slopinamos. Toks rezultatas sutampa su ankstesnių bario titano oksidų su stibio priemaišomis tyrimų išvadomis [9].

Ankstesniuose tyrimuose [9] buvo pastebėta, kad didėjant Sb koncentracijai, faziniai virsmai pasislenka link žemesnių temperatūrų, tačiau mūsų tyrimuose to pastebėti nepavyko.

Gauti rezultatai yra panašūs į iš ankstesnių tyrimų gautus grafikus [11, 16, 15, 17].

Bandinių BTS1–NF, BTS3–NF ir BTS5–NF kompleksinės dielektrinės skvarbos spektrai dažnių diapazone nuo 20 Hz iki 28 GHz esant skirtingoms temperatūroms (300 K, 400 K ir 500 K) yra pateikti 18 paveikslėlyje.



18 pav. BTS1–NF, BTS3–NF ir BTS5–NF kompozitų kompleksinės dielektrinės skvarbos spektrai esant skirtingoms temperatūroms.

Tirtuose bandiniuose yra stebimos realios ir menamos dalių relaksacinio pobūdžio dispersijos. Kompleksinės dielektrinės skvarbos realioji dalis sumažėja nuo 10^3 – 10^4 iki 10^2 ir nusistovi ties 100 MHz. Menamoje dalyje dielektrinė skvarba mažėja nuo 10^1 – 10^6 iki 0.1–1.

Didelės kompleksinės dielektrinės skvarbos vertės žemesniuose dažniuose gali būti siejamos su dideliu laidumu, kurį, tikėtina, sukelia laisvieji elektronai ir bario, titano bei deguonies vakansijos.

Kompleksinės dielektrinės skvarbos padidėjimai 1 GHz aplinkoje gali būti dėl matavimų sistemos rezonanso.

Literatūroje [8, 15, 11], multiferoinių medžiagų dielektrinės skvarbos dispersija tokiaame dažnių diapazone yra dažniausiai siejama su Maksvelo–Vagnerio poliarizacijos reiškiniu.

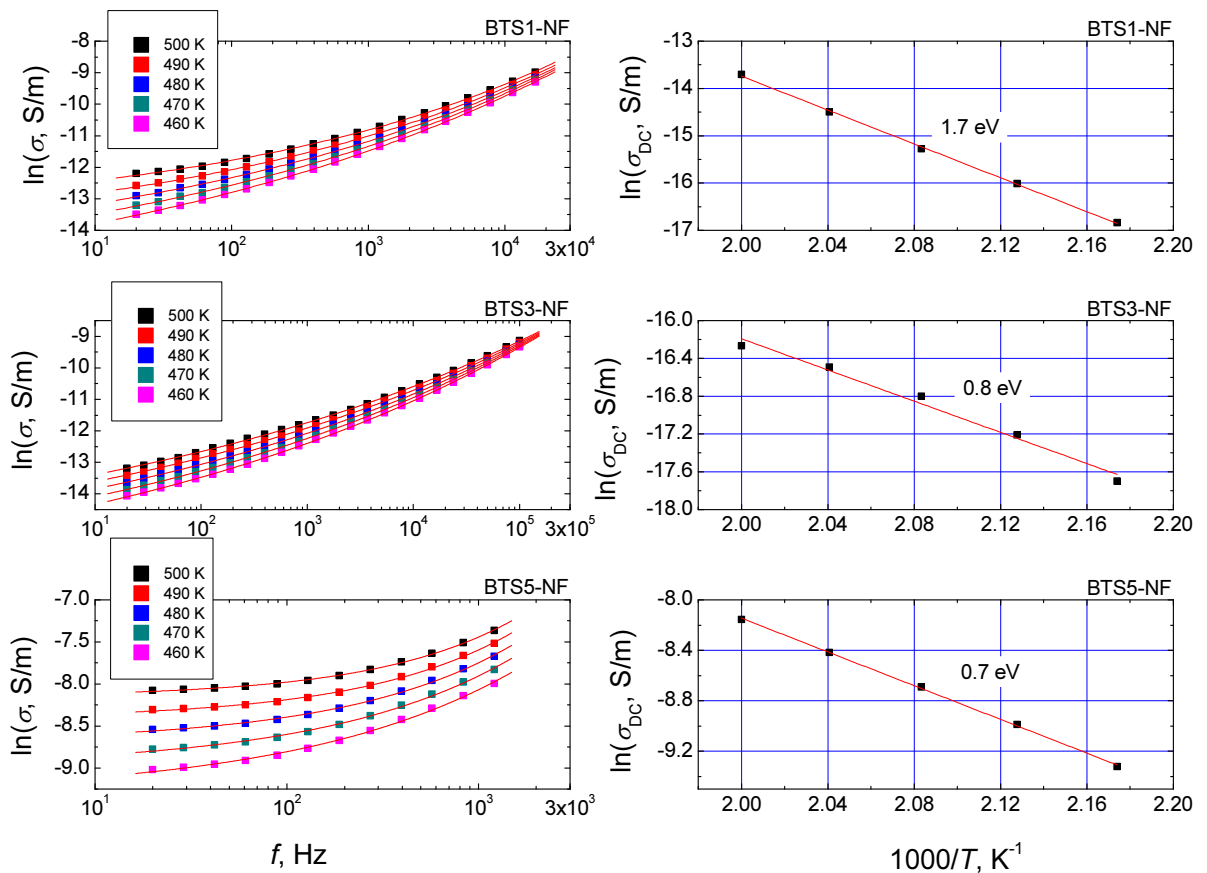
Taip pat, analogiškai, kaip ir NZF–BT kompozituose, didėjant temperatūrai, kompleksinės dielektrinės skvarbos vertės didėja tirtuose bandiniuose. Grūdų ir tarpgrūdinės sandūros varža sumažėja didėjant temperatūrai, o laidumas padidėja.

Bandinyje BTS1–NF, dažniuose > 1 GHz, gali būti stebima antra dielektrinės skvarbos dispersija, kuri, literatūroje [11] yra siejama su dipolių poliarizacija. Tačiau, tam, kad tiksliai tai nustatyti, reikalingi detalesni mikrobanginio diapazono tyrimai.

Lyginant tirtus bandinius, mažiausios kompleksinės dielektrinės skvarbos realios dalies vertės ir mažiausi dielektriniai nuostoliai žemesniuose dažniuose yra bandinyje BTS1–NF, o didžiausi – BTS5–NF. Galima daryti prielaidą, kad BTS–NF kompozituose, stibio koncentracijos didinimas nuo 0.1 iki 0.5 %mol, lemia dielektrinių nuostolių didėjimą.

Gautos kreivės yra panašios į ankstesnių tyrimų grafikus [11, 18, 6].

Analogiškai, kaip ir tiriant NZF–BT kompozitus, buvo apskaičiuotos ir atvaizduotos BTS1–NF, BTS3–NF ir BTS5–NF bandinių laidumo logaritmo priklausomybės nuo dažnio aukštosiose temperatūrose ir DC laidumo logaritmo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros (19 pav.).



19 pav. BTS1–NF, BTS3–NF ir BTS5–NF kompozitų laidumo priklausomybės nuo dažnio aukštosiose temperatūrose bei DC laidumo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros ir aproksimavimo kreivės (išsines linijos).

Tirtose laidumo dažninėse priklausomybėse (19 pav.) yra stebimos dispersijos, kurios, tikėtina, pagrinde, yra dėl krūvių migracijos tarpgrūdinėje riboje, kadangi yra žinoma [11], kad aukštesniuose dažniuose laidumas, pagrinde, yra siejamas su krūvių migracija grūdų viduje, o žemesniuose – tarpgrūdinėje riboje.

Taip pat laidumas didėja, didėjant temperatūrai dėl to, kad tai yra termiškai aktyvus procesas. Grūdų ir tarpgrūdinių ribų varža sumažėja, padidėjus temperatūrai, o laidumas padidėja.

Būtent dėl to, temperatūrinėse priklausomybėse (17 pav.) buvo stebimas kompleksinės dielektrinės skvarbos santykinai staigus padidėjimas aukštesiose temperatūrose.

Lyginant tirtus bandinius, iš gautų rezultatų matosi, kad bandinyje BTS5–NF nuolatinės srovės laidumo vertės yra didžiausios, o bandinyje BTS1–NF – mažiausios. Tai patvirtina anksčiau padarytą prielaidą, kad BTS–NF keramikose, stibio koncentracijos didinimas nuo 0.1 iki 0.5 %mol, lemia dielektrinių nuostolių didėjimą ir tuo pačių padidėja nuolatinės srovės laidumas.

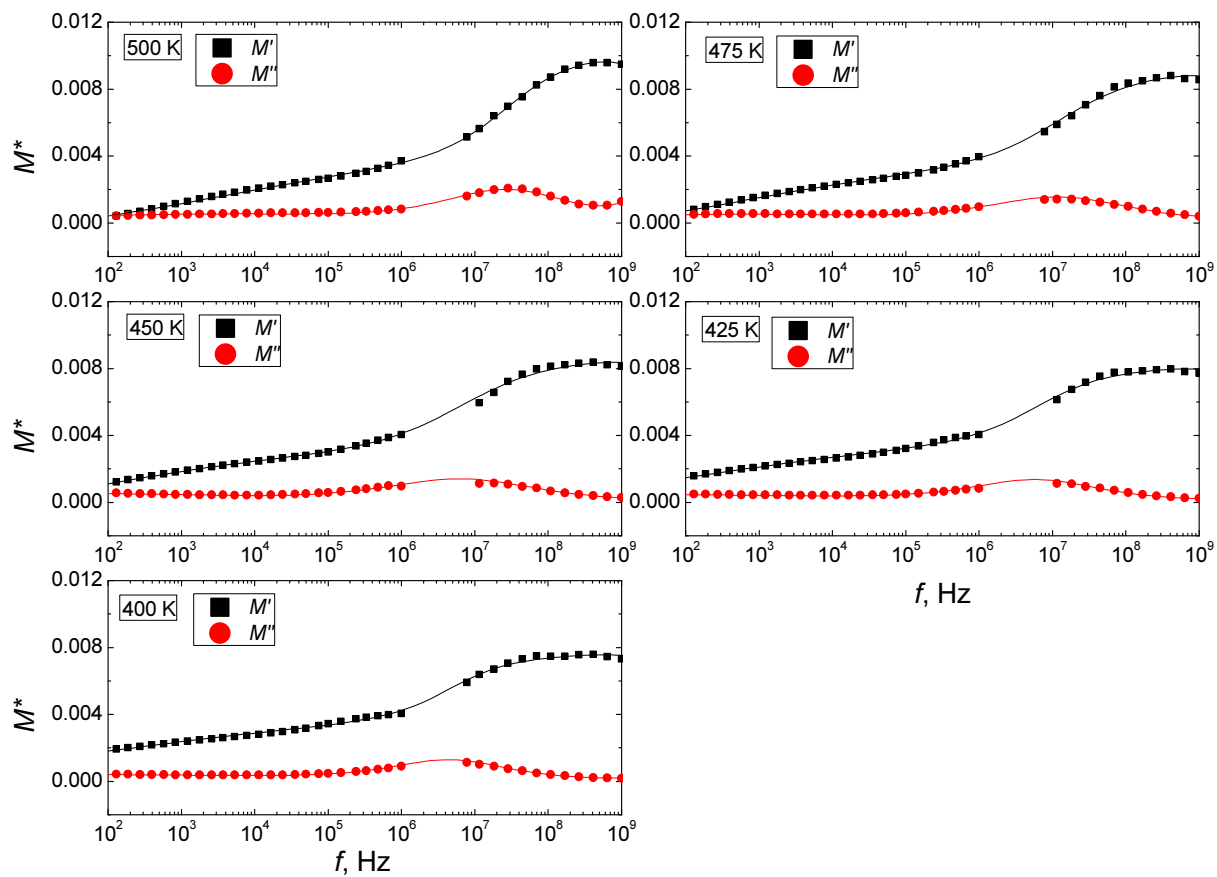
Gautos kreivės yra panašios į ankstesnių tyrimų grafikus [11, 15].

Taip pat, buvo patikrinta, kad laidumo priklausomybės yra aprašomos klasikine Jonscherio priklausomybe (formulė 2.13.) ir eksperimentinės kreivės buvo aproksimuotos.

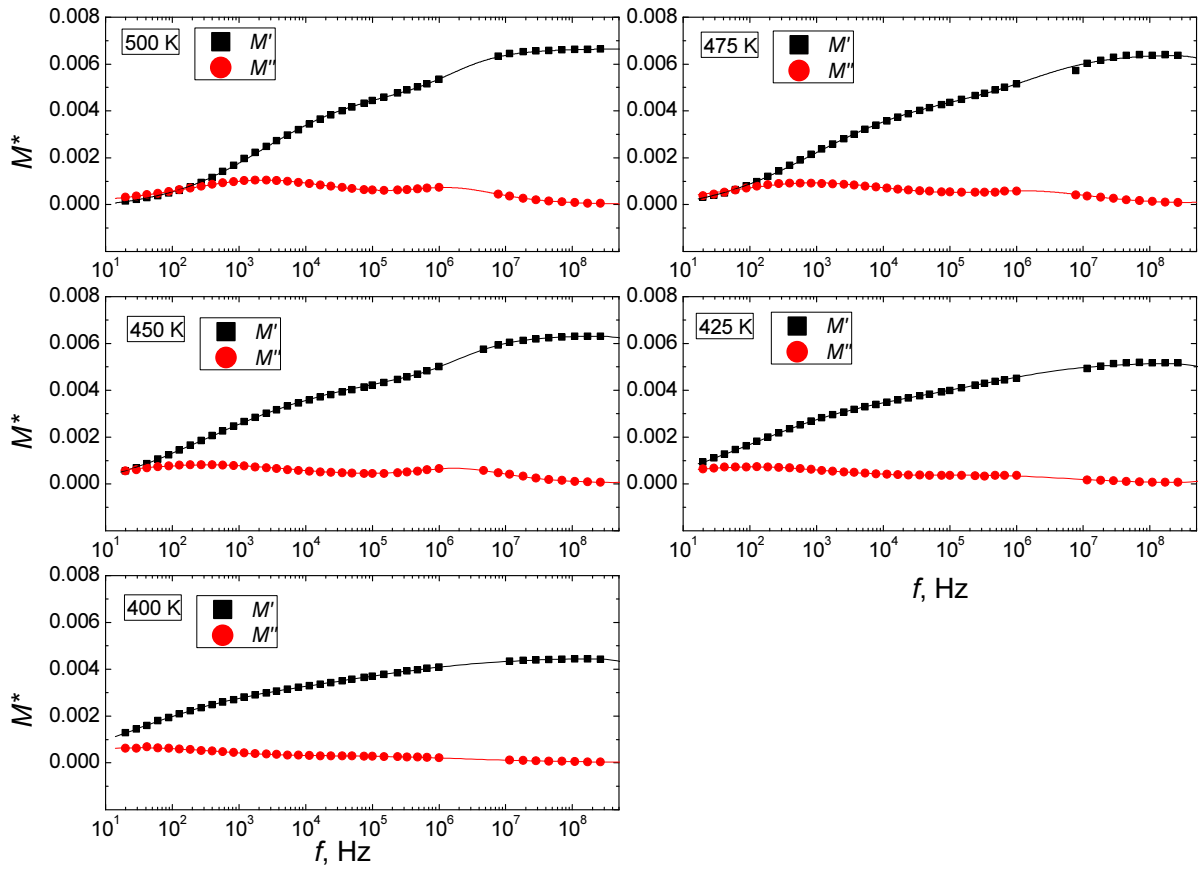
Analogiškai, iš aproksimuotų kreivių buvo gautas DC laidumas. Analizuojant DC laidumo logaritmo priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros (19 pav.) buvo nustatyta, kad priklausomybės atitinka Arėnijaus dėsnį ($\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(E_a/k_B T)$). Gautos nuolatinės srovės laidumo aktyvacijos energijos vertės yra lygios 1.7 eV (BTS1–NF), 0.8 eV (BTS3–NF) ir 0.7 eV (BTS5–NF). Galima daryti prielaidą, kad BTS–NF keramikose, stibio koncentracijos didinimas nuo 0.1 iki 0.5 %mol, lemia nuolatinės srovės laidumo aktyvacijos energijos mažėjimą. Bandinyje BTS1–NF nuolatinės srovės laidumo aktyvacijos vertė sudaro pusę BT draustinės juostos tarpo (3.2 eV kambario temperatūroje [21]), todėl, galima daryti prielaidą, kad šitame bandinyje aukštesiose temperatūrose laidumą lemia savieji elektronai. Kai temperatūra didėja, prasideda elektronu judėjimas iš valentinės juostos į laidumo juostą ir yra generuojami savieji krūvininkai. Pasiekus tam tikrą temperatūrą, savųjų elektronų tankis tampa lygus priemaišinių elektronų tankiui. Toliau didėjant temperatūrai, savųjų elektronų tankis tampa dominuojančiu. Tada medžiagos laidumą lemia savieji krūvininkai.

Panašiuose multiferoiniuose kompozituose buvo gautos sąlyginai artimos vertės [16, 11, 15] ir yra žinoma [15], kad aktyvacijos energijos vertės, kurios yra diapazone nuo 0.3 iki 1 eV dažniausiai yra siejamos su Maksvelo–Vagnerio poliarizacija. Tačiau, aproksimuojant laidumo dažnines priklausomybes, dėl riboto dažnio diapazono, gautos DC laidumo ir DC laidumo aktyvacijos energijos vertės gali būti netikslios.

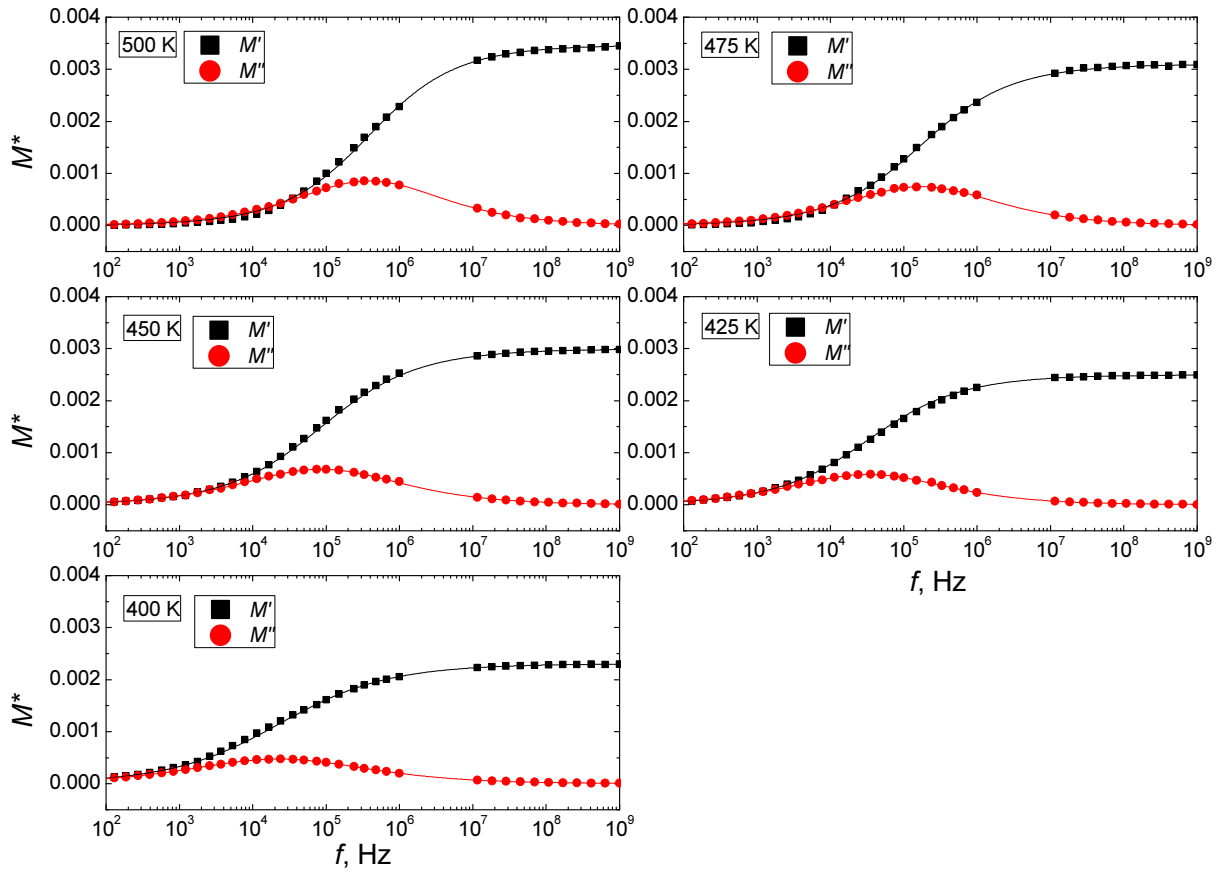
Taip pat, siekiant detaliau išanalizuoti gautus rezultatus, buvo apskaičiuotos BTS1–NF, BTS3–NF ir BTS5–NF bandinių elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio esant skirtingoms temperatūroms (20, 21 ir 22 pav.) bei elektrinio modulio relaksacijos trukmių priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros (23 pav.).



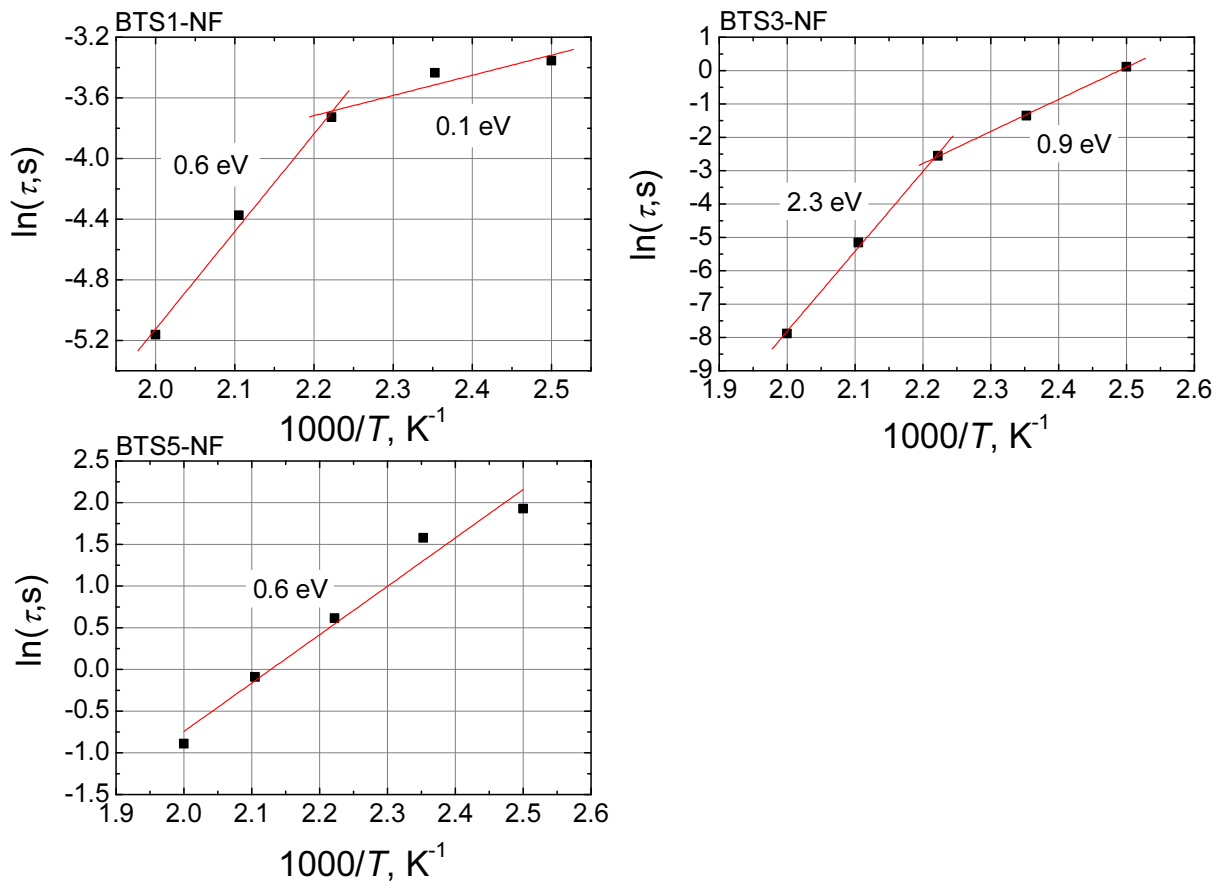
20 pav. BTS1–NF elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio esant skirtingoms temperatūroms ir aproksimavimo kreivės (ištisinės linijos).



21 pav. BTS3–NF elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio esant skirtingoms temperatūroms ir aproksimavimo kreivės (ištisinės linijos).



22 pav. BTS5–NF elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio esant skirtingoms temperatūroms ir aproksimavimo kreivės (ištisinės linijos).



23 pav. BTS1–NF, BTS3–NF ir BTS5–NF kompozitų elektrinio modulio relaksacijos trukmių priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros ir aproksimavimo kreivės (ištininės linijos).

Tirtuose bandiniuose yra stebimos kompleksinio elektrinio modulio realios dalies relaksacinio pobūdžio dispersijos (1 kHz – 100 MHz) ir joms atitinkantys padidėjimai menamoje dalyje, kurie didėja ir slenka link aukštesnių dažnių didėjant temperatūrai. Žemesniuose dažniuose dispersija gali būti siejama su krūvių migracija tarpgrūdinėse ribose, o aukštesniuose – grūduose.

Realios dalies vertės aukštuose dažniuose didėja, didėjant temperatūrai. Tai reiškia, kad elektrinio modulio relaksacijos trukmės priklauso nuo temperatūros.

Lyginant bandinius, BTS5–NF kompleksinio elektrinio modulio vertės yra mažiausios.

Elektrinio modulio priklausomybės nuo dažnio buvo aproksimuotos pagal Koulo–Koulo lygtį (2.17.) (20, 21 ir 22 pav.).

Iš elektrinio modulio aproksimuotų kreivių buvo gautos elektrinio modulio relaksacijos trukmių vertės aukštesniuose dažniuose ir atvaizduotos jų priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros (23 pav.).

Bandiniuose BTS1–NF, BTS3–NF yra stebimas kreivės statumo kitimas temperatūrose, kurios yra artimos BT paraelektriniam–feroelektriniam faziniam virsmui (390 K). Tai gali būti dėl to, kad, artėjant prie fazinio virsmo temperatūros, relaksacijos trukmė labai padidėja dėl papildomų

įnašų į statinę dielektrinę skvarbą, o už fazinio virsmo tas kitimas sumažėja [11]. Bandinyje BTS5–NF toks kreivės statumo kitimas nėra matomas.

Taip pat, iš elektrinio modulio relaksacijos trukmių priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros aproksimuotų kreivių buvo apskaičiuotos elektrinio modulio relaksacijos aktyvacijos energijos vertės.

Bandinių BTS1–NF ir BTS5–NF elektrinio modulio relaksacijos aktyvacijos energijos yra panašios, o bandinyje BTS3–NF – gerokai didesnė. Tačiau, tam įtakos galėjo turėti tam tikrų priemaišų (pavyzdžiui, deguonies vakansijos) ir defektų atsiradimas bandinių sandūroje, nes tai yra sunkiai kontroliuojama gaminant bandinius. Yra žinoma [19], kad, pavyzdžiui, deguonies vakansijų potencialiniai barjerai kompozituose gali būti skirtingo aukščio. Gali atsirasti lokalūs potencialiniai barjerai, kuriems yra reikalinga mažesnė arba didesnė aktyvacijos energija.

Sąlyginai panašios vertės buvo gautos ankstesniuose tyrimuose [18, 8, 19].

Bendrai, NZF–BT ir BTS–NF tirtuose kompozituose, išskyrus BTS3–NF bandinį, nuolatinės srovės laidumo aktyvacijos energijos yra didesnės negu elektrinio modulio relaksacijos aktyvacijos energijos. Literatūroje [19] yra minima, kad idealiu atveju laidumo ir relaksacijos aktyvacijos energijos turėtų sutapti, tačiau, feroelektriniuose oksiduose esant aukštai temperatūrai (> 400 K) skirtingų tipų krūvininkai turi savo indėlį į laidumą ir dėl to aktyvacijos energijos vertės gali skirtis.

Išvados:

- Tirtų kompozitų stebimi kompleksinės dielektrinės skvarbos maksimumai temperatūrinėse priklausomybėse yra išplitę ir nuslopinti dėl didelio laidumo, priemaišų bario titano oksiduose ir feromagnetinės fazės. Jų feroelektrinės savybės yra blogesnės, lyginant su grynu bario titano oksidu ir nėra tinkamos technologiniams taikymams.
- Įvertinant gautas nuolatinės srovės laidumo ir elektrinio modulio relaksacijos aktyvacijos energijų vertes, galima manyti, kad tirtų kompozitų dielektriniuose spektruose stebimoms dielektrinės skvarbos dispersijoms didžiausią įtaką turi Maksvelo–Vagnerio poliarizacijos reiškinys.
- Nikelio feritų ir bario titano oksidų su stibio priemaišomis kompozituose, stibio koncentracijos didinimas nuo 0.1 iki 0.5 mol% lemia nuolatinės srovės laidumo didėjimą ir jo aktyvacijos energijos sumažėjimą bei dielektrinių nuostolių didėjimą.
- Nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų kompozituose, nikelio ferito proporcijos mažinimas nuo 70 iki 30, lemia nuolatinės srovės laidumo ir jo aktyvacijos energijos sumažėjimą. Tuo pačiu sumažėja ir dielektriniai nuostoliai.

Literatūros sąrašas

- [1] J. Grigas, Segnetoelektrikai ir faziniai virsmai, Lietuvos TSR aukštojo ir specialiojo vidurinio mokslo ministerija, Vilnius, 1987.
- [2] A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinka, S. Kadbulowski, Al. Krzywania–Kaliszewska, J. Grobleny, P. Wojciechowski, Dielectric Properties and Characterization of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods, *Journal of Nanomaterials*, March 2014.
[DOI:10.1155/2014/124814](https://doi.org/10.1155/2014/124814)
- [3] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., John Wiley & Sons Inc.
- [4] A. K. Nikumbh, R. A. Pawar, D. V. Nighot, G. S. Gugale, M. D. Sangale, M. B. Khanvilkar, A. V. Nagawade, Structural, electrical, magnetic and dielectric properties of rare-earth substituted cobalt ferrites nanoparticles synthesized by the co-precipitation method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 355, 2014, p. 201–209.
[DOI:10.1016/j.jmmm.2013.11.052](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.052)
- [5] Л. А. Фоменко, Магнитные спектры ферритов, *Успехи физических наук*, 04/1958, P.669–731, T.LXIV, вып. 4.
- [6] R. Grigalaitis, M. M. Vitajovic Petrovic, D. Baltrūnas, K. Mažeika, B. D. Stojanovic, J. Banys, Broadband dielectric and Mössbauer studies of BaTiO₃–NiFe₂O₄ composite multiferroics, *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, August 2015, 26(12), p. 9727–9734.
[DOI:10.1007/s10854-015-3641-8](https://doi.org/10.1007/s10854-015-3641-8)
- [7] V. Rinkevičius, *Elektra ir Magnetizmas*, Vilniaus Universitet Leid., 2004.
- [8] Q. X. Liu, J. J. Tong, X. G. Tang, Y. P. Jiang, Dielectric Property of 0.45NiFe₂O₄+0.55BaTiO₃ Ceramic Composites, *Integrated Ferroelectrics*, 139:1, p. 92–99.
[DOI:10.1080/10584587.2012.737230](https://doi.org/10.1080/10584587.2012.737230)
- [9] M. M. Vijatović Petrović, J. D. Bobić, J. Banys, B. D. Stojanović, Electrical properties of antimony doped barium titanate ceramics, *Materials Research Bulletin*, Volume 48, Issue 10, October 2013, p. 3766–3772.
[DOI:10.1016/j.materresbull.2013.05.103](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.103)
- [10] J. G. Barbosa, B. G. Almeida, C. Araujo, J. A. Mendes, Temperature Dependence of the Dielectric Permittivity of BaTiO₃–CoFe₂O₄ Ceramic Composites, *Ferroelectrics*, 367:1, p. 15–22.
[DOI:10.1080/00150190802365590](https://doi.org/10.1080/00150190802365590)

- [11] A. Sakanas, R. Grigalaitis, J. Banys, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, P. Nanni, Broadband dielectric spectroscopy of BaTiO₃–Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ composite ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 602, July 2014, p. 241–247.
[DOI:10.1016/j.jallcom.2014.03.041](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.041)
- [12] M. Taya, *Electronic Composites: Modeling, Characterization, Processing, MEMS Application*. Camb. Univ. Press, 2007.
- [13] G. Li, G. Hu, H. Zhou, Fan X, X. Li, Attractive microwave–absorbing properties of La_{1–x}Sr_xMnO₃ manganite powders, *Mater. Chem. Phys.* 2002, 75:101–4.
[DOI:10.1016/S0254-0584\(02\)00039-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00039-1)
- [14] B. Bajac, J. Vukmirović, I. Tokić, S. Ognjanović, V. V. Srdić, Synthesis and characterization of multilayered BaTiO₃/NiFe₂O₄ thin films, *Processing and Application of Ceramics* 7:1, 2013, p. 15–20.
[DOI:10.2298/PAC1301015B](https://doi.org/10.2298/PAC1301015B)
- [15] R. Grigalaitis, M. M. Vijatović Petrović, J. D. Bobić, A. Dzunuzovic, R. Sobiestianskas, A. Brilingas, B. D. Stojanović, J. Banys, Dielectric and magnetic properties of BaTiO₃–NiFe₂O₄ multiferroic composites, *Ceramics International*, Volume 40, Issue 4, May 2014, p. 6165–6170.
[DOI:10.1016/j.ceramint.2013.11.069](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.069)
- [16] A. Sakanas, R. Grigalaitis, J. Banys, L. Curecheriu, L. Mitoseriu and V. Buscaglia, Microstructural influence on the broadband dielectric properties of BaTiO₃–Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ core–shell composites: Experiment and modeling, *J. Appl. Phys.* 118, 174106, 2015.
[DOI:10.1063/1.4935138](https://doi.org/10.1063/1.4935138)
- [17] R. Riesco, M. Peiteado, B. Bernardo–Maestro, A. C. Caballero, F. Cebollada, J. de Frutos, J. A. Gonzalo, C. Aragón, Dielectric and magnetic characterization of the mixed system (BaTiO₃)_x(NiFe₂O₄)_{1–x}, *Phase Transitions, A Multinational Journal*, Volume 88, Issue 10, 2015 Special Issue: E–MRS Fall Meeting, Technical University of Warsaw, September 2014, Symposium Functional perovskite systems, p. 962–969.
[DOI:10.1080/01411594.2015.1017575](https://doi.org/10.1080/01411594.2015.1017575)
- [18] A. Sakanas, R. Grigalaitis, M. Ivanov, J. Banys, L. Mitoseriu, V. Buscaglia, P. Nanni, The Alternative Expression of Lichtenecker's Logarithmic Mixture Formula and Its Application to the Broadband Dielectric Spectroscopy of BaTiO₃–Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Composites, *Ferroelectrics*, 479:1, p. 90–97.
[DOI:10.1080/00150193.2015.1031618](https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1031618)

- [19] B. S. Kang, S. K. Choi, C. H. Park, Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400–700°C, *Journal of Applied Physics*, Volume 94, Number 3, August 2003, p. 1904–1911.
[DOI:10.1063/1.1589595](https://doi.org/10.1063/1.1589595)
- [20] R. Richert, *Dielectric Modulus: Experiment, Application, and Interpretation*, Arizona State University, July 2005.
<http://www.uni-leipzig.de/~ids2012/tutorials/richert2005.pdf> (žiūrėta 2016–05–22)
- [21] Barium titanate, Wikipedia encyclopedia.
https://en.wikipedia.org/wiki/Barium_titanate (žiūrėta 2016–05–26)

Santrauka (Summary)

Maksimas Anbideris

Study of dielectric properties of multiferroic composites

The main task of this work was to measure and investigate dielectric properties of antimony doped barium titanate and nickel ferrite composites (BTS–NF) and nickel–zinc ferrite and barium titanate composites (NZF–BT).

Complex dielectric permittivity temperature dependences of NZF–BT composites with different nickel and zinc ferrite ratios (70/30 and 30/70) and BTS–NF with different antimony concentration (0.1, 0.3 and 0.5 %mol) were measured in the range 150–500 K and 20 Hz – 28 GHz. Dielectric permittivity rises with incensement of temperature and decreases with incensement of frequency. Typical barium titanate three phase transition sharp peaks are not detected in the obtained results. Observed dielectric permittivity maximums are rather negligible and suppressed which can be associated with high conductivity values in this region. It is also possible, that ferromagnetic and ferroelectric phase superposition has its own impact on the obtained results. Moreover, it was previously determined, that, in barium titanate composites, antimony can broaden phase transition maximums due to different size grains.

Dielectric spectra of measured composites at different temperatures showed that dielectric permittivity is frequency depended in the measured frequency range. The observed dielectric permittivity dispersion can possibly be associated with Maxwell-Wagner polarization. The results showed that NZF–BT composite with 70/30 nickel and zinc ferrite ratio has higher dielectric losses. Thus, we can assume that, in NZF–BT composites, the increase of nickel ferrite ratio from 30 to 70 can lead to higher dielectric losses. Also, when investigating BTS–NF composites, it was noticed, that the increase of antimony concentration from 0.1 to 0.5 %mol can lead to higher dielectric losses.

Conductivity vs. frequency plots at high temperatures showed that conductivity is thermally activated process and its values become higher when temperature increases. Moreover, DC conductivity is way higher in NZF–BT composite with 70/30 nickel and zinc ferrite ratio. Thus, we can assume that, in NZF–BT composites, the increase of nickel ferrite ratio from 30 to 70 can lead to higher DC conductivity values. BTS–NF composites conductivity plots investigation showed, that the increase of antimony concentration from 0.1 to 0.5 %mol can lead to higher DC conductivity values.

Conductivity plots were fitted using Jonscher's equation and DC conductivity temperature dependences were obtained. These dependences were also fitted using Arrhenius relationship and DC conductivity activation energy values were obtained. NZF–BT composite with 70/30 nickel and zinc ferrite ratio has a slightly higher value (0.7 eV) than NZF–BT composite with 30/70 nickel and zinc ferrite ratio (0.6 eV). BTS–NF composites with antimony concentration 0.1, 0.3 and 0.5 %mol DC conductivity activation energy values are 1.7, 0.8 and 0.7 respectively. BTS–NF composites with antimony concentration 0.1 %mol DC conductivity activation energy can be associated with domination of intrinsic charge carriers. From previous studies it is known, that activation energy values which fall in the range from 0.3 to 1 eV can be associated with Maxwell–Wagner polarization.

Electric modulus frequency dependences at different temperatures were calculated and fitted using Cole–Cole equation. Electric modulus relaxation dispersions can be observed and electric modulus values become higher with the increase of temperature. Using fitted data, electric modulus relaxation time temperature dependences and electric modulus relaxation activation energy values were obtained. Electric modulus relaxation time plots showed, that in NZF–BT composite with 70/30 nickel and zinc ferrite ratio and BTS–NF composites with antimony concentration 0.1 and 0.3 %mol there is a kink at temperature close to one of the barium titanate phase transition temperatures and can be directly associated to it.

Electric modulus relaxation activation energy values are rather similar in both NZF–BT composites and BTS–NF composites with antimony concentration 0.1 and 0.5 %mol. BTS–NF composite with antimony concentration 0.3 %mol has a rather high relaxation activation energy which can be associated with existence of oxygen vacancies and not ideally equivalent lattice sites. Locally, there might be a tough site for oxygen vacancies to need more activation energy in order to make motion or hopping.

In conclusion, it can be stated, that the observed dielectric permittivity temperature dependence maximums are rather suppressed and broadened due to high conductivity values, dopants in barium titanate and ferromagnetic phases. Dielectric properties of investigated composites are rather negligible in comparison with pure barium titanate and not suitable for technological applications. Considering the obtained DC conductivity and relaxation activation energy values, it can be assumed, that Maxwell–Wagner polarization has the biggest impact on the observed dispersion in measured dielectric spectra. Also, in NZF–BT composites the increase of nickel ferrite ratio from 30 to 70 can lead to higher DC conductivity values, higher dielectric losses and higher DC conductivity activation energy. Moreover, in BTS–NF composites, the increase of antimony concentration from 0.1 to 0.5

%mol can lead to higher DC conductivity values, higher dielectric losses and lower DC conductivity activation energy values.

Bibliografinis aprašas

ANBINDERIS, Maksimas. *Multiferoinių kompozitų dielektrinių savybių tyrimai:*

Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos magistrantūros studijų programos baigiamasis darbas. Vad. prof. Robertas Grigalaitis. Vilnius: Vilniaus universitetas Fizikos fakultetas, 2016, 47 p.

Anotacija

Darbo metu tirtų nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų kompozitų bei bario titano oksidų su stibio priemaišomis ir nikelio feritų kompozitų dielektrinės savybės nėra tinkamos technologiniams taikymams. Dielektrinių spektrų dispersijos radijo dažnių diapazone gali būti siejamos su Maksvelo–Vagnerio poliarizacija. Nikelio feritų ir bario titano oksidų su stibio priemaišomis kompozituose, stibio koncentracijos didinimas gali lemti nuolatinės srovės laidumo didėjimą ir jo aktyvacijos energijos mažėjimą bei dielektrinių nuostolių didėjimą. Nikelio cinko feritų ir bario titano oksidų kompozituose, nikelio ferito proporcijos mažinimas gali lemti nuolatinės srovės laidumo ir jo aktyvacijos energijos bei dielektrinių nuostolių sumažėjimą.